

Oligomerisierungs- und Käfigaufbaureaktionen
unter
Verwendung von Lewissäuren und Lewisbasen

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Effat Iravani

aus
Teheran/Iran

Marburg/Lahn 2003

Iravani, Effat:

Oligomerisierungs- und Käfigaufbaureaktionen unter Verwendung von Lewissäuren und
Lewisbasen

Vom Fachbereich Chemie

Der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 07.04.2003 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. B. Neumüller

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Petz

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2003

*Meinen liebevollen Eltern
in Dankbarkeit*

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
II	Ergebnisse und Diskussion	4
	1. Reaktionen von dilithierten Phosphanen und Arsanen mit Nitrilen und Isonitrilen	4
1.1.1.	$[\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{HC}(\text{CN})_2\}]$ (1)	4
1.1.2.	Kristallstruktur von 1	5
1.2.1.	$[\text{Li}(\text{Diglyme})_2][\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{As}[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})]\}_2]$ (2)	6
1.2.2.	Kristallstruktur von 2	8
1.3.1.	$[\{\text{Li}_2(\text{Diglyme})\}\{\text{}^t\text{BuAs}(\text{CN}^c\text{Hex})_3\}]_2$ 3	12
1.3.2.	Kristallstruktur von 3	15
1.4.1.	$[\{\text{Li}(\text{Diglyme})\}_2\{\text{}^t\text{BuP}(\text{CN}^c\text{Hex})_5(\text{CH})\}]$ 4	18
1.4.2.	Kristallstruktur von 4	23
	2. Reaktionen von $\text{}^t\text{BuAsLi}_2$ mit RInCl_2 und R_2InCl	26
2.1.1.	$[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{ClInCH}_2\text{Ph})_6(\text{InCl})_2(\text{}^t\text{BuAs})_6]$ 5	27
2.1.2.	Kristallstruktur von 5	29
2.2.1.	$[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_4(\text{}^t\text{BuAs})_6] \cdot 2\text{DME}$ 6	31
2.2.2.	Kristallstruktur von 6	33
2.3.1.	$[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_6(\text{}^t\text{BuAs})_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{THF}$ 7	35
2.3.2.	Kristallstruktur von 7	37
2.4.1.	$[(\text{InMe})_9(\text{}^t\text{BuAs})_8(\text{OH})_2] \cdot 2,5\text{THF}$ 8	41

2.4.2. Kristallstruktur von 8	43
2.5. Vergleich der Kristallstrukturen von In-As-Gerüstverbindungen (5 - 8)	46
3. Reaktionen von Me₃M (M = In, Ga) mit Mono- und Diphenylacetonitril	49
3.1.1. 2-Amino- <i>N</i> -[Me ₂ In(TMEDA)]-4-amino-3,5-diphenyl-6-benzyl-pyridin (9)	50
3.1.2. Kristallstruktur von 9	53
3.2.1. [(THF)Me ₂ InNCCPh ₂] ₂ (10)	55
3.2.2. Kristallstruktur von 10	57
3.3.1. Ph ₂ CHCN	60
3.3.2. Kristallstruktur von Ph ₂ CHCN	61
3.4. [{Li(OEt) ₂ } {NCCPh ₂ }] ₂ (11)	62
4. [Me₂Ga{HNC(Me)}₂C(CN)] als 6π-Elektron-Donator	64
4.1.1. [Mo(CO) ₃ (TMEDA) {Me ₂ Ga[HNC(Me)] ₂ C(CN)}] (12)	64
4.1.2. Kristallstruktur von 12	67
4.2.1. [W(CO) ₄ (TMEDA)] (13)	70
4.2.2. Kristallstruktur von 13	71
5. Umsetzungen von [Me₂M{LiNC(Me)}₂C(CN)] mit Elektrophilen	73
5.1. [Me ₂ Ga(TMEDA)][Me ₂ GaCl ₂] (14) und [Me ₂ InCl(TMEDA)] (15)	74
5.1.1. [Me ₂ Ga(TMEDA)][Me ₂ GaCl ₂] 14	76
5.1.2. Kristallstruktur von (14)	78
5.2.1. [Me ₂ InCl(TMEDA)] (15)	79
5.2.2. Kristallstruktur von 15	81

III	Zusammenfassung	83
IV	Schlußbemerkung und Ausblick	90
V	Experimenteller Teil	91
	1. Arbeitsmethoden	91
	2. Spektroskopische und analytische Methoden	91
	3. Lösungsmittel und Sorbentien	93
	4. Reagenzien	93
	5. Präparate und Synthesen	96
VI	Anhang	114
	1. Verzeichnis der Verwendeten Abkürzungen und Symbole	114
	2. Tabellen mit Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen	116
VII	Literaturverzeichnis	131

I Einleitung

Die Motivation für diese Arbeit resultiert aus zwei Gebieten, die wir früher bereits untersuchten.

1) Die nachgewiesene metallzentrierte katalytische Trimerisierung von Acetonitril führt in mittlerer bis guter Ausbeute zu den Metalladiazinen $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [1a-3a]. Hier sollte das Prinzip der metallzentrierten Cyclisierung von Acetonitril auf andere Dreifachbindungssysteme ausgedehnt werden. Es sollte überprüft werden, welche Oligomere bzw Metallaheterocyclen dabei aufgebaut werden. Dazu soll das Potential der bereits erhaltenen Metallaheterocyclen bezüglich Derivatisierung und der Substitution der Metallfragmente ausgeschöpft werden. Des Weiteren soll das Koordinationsverhalten der Heterocyclen an Übergangsmetallfragmente überprüft werden. Da wir bei der Oligomerisierung von Nitrilen mittels Trimethylmetallan in Gegenwart von CsX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) Acetonitril zu Metall-haltigen Sechsringheterocyclen $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{CCN}]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) die Kombination einer starken Base ($[\text{Me}_3\text{MX}]^-$) und eines Lewis-Säuren Zentrums (M^{3+}) benötigten, wollten wir die Möglichkeit einer Oligomerisierung von Nitrilen und Isonitrilen nur mittels RPLi_2 oder RAsLi_2 überprüfen. Besonders die Umsetzung der Isonitrile sollte zu interessanten Verbindungen führen.

2) In den letzten Jahren konnten eine Reihe von Käfigverbindungen mit einer Elementkombination 13. Gruppe/ 15. Gruppe (M/E) vorgestellt werden, wobei besonders die Elemente P und As von Interesse sind [4a].

[1a] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Organometallics* **1998**, *17*, 4226.

[2a] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 739.

[3a] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1246.

[4a] M. Driess, *Advances in Inorganic Chemistry*, **2000**, *50*, 235.

Zwar konnte gezeigt werden, dass sich die anfängliche Hoffnung, solche Verbindungen als Einkomponenten-Vorstufen in der MOCVD zu verwenden [5a-7a], nicht erfüllen werden, doch gibt es eine Reihe von Gründen, trotzdem mehr Informationen über diese Verbindungen zu sammeln. Die generellen Probleme für einen Einsatz in der MOCVD sind die kostspielige Synthese und Reinigung solcher Vorstufen, die schlechte Einstellung der richtigen Zusammensetzung in den abgeschiedenen Filmen durch den Mangel an einstellbaren Parametern beim MOCVD-Prozeß, der mangelnden Reinheit der Filme und der schlechten Flüchtigkeit der Vorstufen verglichen mit simplen Metalanen und Pentelanen. Wünschenswert sind aber mehr strukturelle Informationen über große Käfige zu erhalten um deren Aufbau mit den Grundtypen wie Wurtzit- und Zinkblende-Struktur zu vergleichen. Zudem können wertvolle Hinweise auf die generelle Synthesewege zu solchen oder ähnlichen Käfigverbindungen gewonnen werden, wenn man durch Variation der Ausgangskomponenten und der eingesetzten Stöchiometrie eine Trend zur Ausbildung ganz bestimmter Zusammensetzung der M/E-Gerüst erkennt [8a]. Dazu kommt die anhaltende Suche nach Mehrfachbindungsanteilen in der M-E-Bindung [9a, 10a]. Es konnte in den letzten Jahren z.B. deutlich Unterschiede im Reaktionsverhalten von M-Halogenverbindungen und den entsprechenden Phosphaniden und Arsaniden beobachtet werden [8a, 11a, 12a].

[5a] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.

[6a] A. H. Cowley, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 71.

[7a] A. J. Downs (ed.), *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, Blackie Academic and Professionals, London, **1993**.

[8a] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 954 und dort zit. Lit.

[9a] P. Fleurat-Lessard, F. Volatron, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1849.

[10a] C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2095.

[11a] K. Niediek, B. Neumüller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 67.

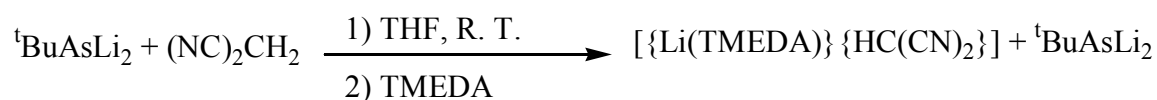
[12a] B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258.

Während bei Einsatz von ${}^t\text{BuPLi}_2$ und MesPLi_2 immer das Ziegler'sche Verdünnungsprinzip verwendet werden musste, um die Bildung von polymeren Material zurückzudrängen und den Aufbau von Heterocuban-Strukturen zu begünstigen, war dies beim Einsatz von ${}^t\text{BuAsLi}_2$ nicht nötig. Es konnten in zufriedenstellenden bis guten Ausbeuten Käfig-Anionen wie das $[(\text{GaCl}_2)_6(\text{As}^t\text{Bu})_4]^{2-}$ oder das $[(\text{InCl})_4(\text{InCl}_2)_2(\text{As}^t\text{Bu})_6]^{2-}$ synthetisiert werden [9a], wobei im ersten Fall die Zinkblende- im zweiten Fall die Wurtzit-Struktur zugrunde liegt. In dieser Arbeit wurde das molare Verhältnis von MeInCl_2 , Me_2InCl und ${}^t\text{BuAsLi}_2$ variiert, um möglichst ausgedehnte Käfigstrukturen zu erhalten.

II Ergebnisse und Diskussion

1. Reaktionen von dilithiierten Phosphanen und Arsanen mit Nitrilen und Isonitrilen

1.1.1. $[\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{HC}(\text{CN})_2\}]$ (**1**)



In dieser Umsetzung sollte das Reaktionsverhalten von Malonsäuredinitril gegenüber ${}^t\text{BuAsLi}_2$ getestet werden. Die Reaktion führt zu einer einfachen Deprotonierung des Nitrils. Ähnliches wird auch bei Reaktionen von Organoalkalimetallreagentien $\text{R}'\text{M}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Cs}$) mit organischen Nitrilen $\text{RC}\equiv\text{N}$ im Verhältnis 1:1 zu oligomeren Imido-Alkalimetallkomplexen $[\{(\text{R})\text{R}'\text{C}=\text{NLi}\}_n]$ beobachtet [1]. Das Produkt der Umsetzung des Arsanids mit Malonsäuredinitril in THF ist das einfach lithiierte Anion $[\text{NC}(\text{CH})\text{CN}]^-$ (Abb.1), das mit dem Kation $[\text{Li}(\text{TMEDA})]^+$ unendlichen Ketten bildet. Da die Ladung delokalisiert ist, ist das Anion nicht mehr nucleophil genug um weitere Nitrilfunktionen anzugreifen. Die Delokalisierung der Ladung ist aus dem mittlere C-C-Abstand von 138 pm zu erkennen. Der C-N-Abstand beträgt dabei 116 pm.

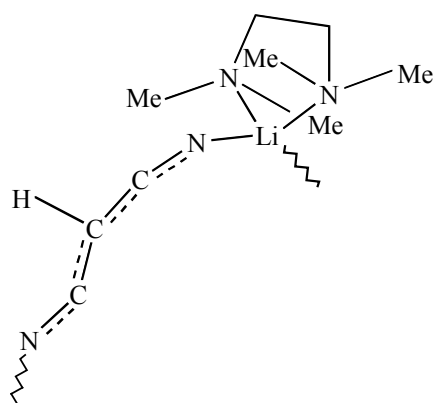
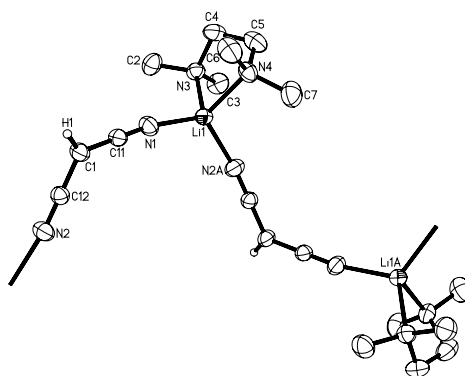


Abbildung 1: Ausschnitt aus der unendlichen Kette von **1**.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Singulettsignal des allylischen **H**-Atoms bei 1,36 ppm zu beobachten. CCN und CH sind im ^{13}C -NMR-Spektrum durch die Signale bei 131,4 und $-1,6$ ppm erkennbar. **1** lässt sich aufgrund seines Salzcharakters nicht unzersetzt verdampfen. Unter EI-MS-Bedingungen findet man das Fragment $\text{C}_3\text{HN}_2\text{Li}$ bei $m/z = 72$. Im IR-Spektrum von **1** treten im CN-Valenzschwingungsbereich drei starke Banden bei 2191, 2129, und 2108 cm^{-1} auf. Im Vergleich zum Malonsäuredinitril, das nur eine CN-Valenzschwingung bei 2273 cm^{-1} hat, ist die langwellige Verschiebung im IR-Spektrum von **1** Ausdruck der bindungslockernden Wirkung durch Delokalisierung der negativen Ladung im $\text{HC}(\text{CN})_2^-$ -Ion.

1.1.2. Kristallstruktur von **1** (*B. Neumüller*)

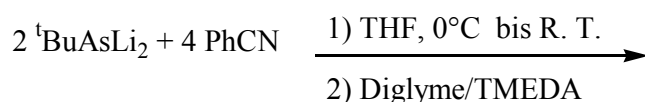
1 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ in Form farbloser Platten. Die Zellparameter der Elementarzelle betragen $a = 1019,1(2)\text{ pm}$, $b = 1160,2(1)\text{ pm}$, $c = 1056,2(2)\text{ pm}$ und $\beta = 94,20(3)^\circ$; $V = 1245,5(4) \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Die Abbildung 2 zeigt eine unendliche Kette ausgebildet durch die Koordination der Nitril-N-Atome zum Li^+ -Kation, die zu einer helixartigen Anordnung der Kette führt. Die Kette verläuft entlang $[010]$ (b-Achse), wobei die Koordinationszahl vier am Li^+ -Ion durch chelatartige Koordination des TMEDA-Liganden vervollständigt wird.



Vergleichbar ist die Bindungslängen Li1-N1 von 198,1(3) pm in **1** mit dem Li-N-Abstand von 196 pm in $[\{\text{Li}_3(12\text{-Krone-4})_2\}\{\text{HC}(\text{CN})_2\}_3]$ [2] und dem Li-N-Abstand im Ionenspaar $[\{\text{Li}(12\text{-Krone-4})\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ von 196.5 pm [3]. Der Bindungswinkel C-C(H)-C liegt sehr nahe bei 120°, der Winkel C1-C11-N1 bei 178,6°. Der C-C-Abstand in der CCN- Einheit beträgt 137,9(3) pm und ist gegenüber dem entsprechenden Abstand in Malonsäuredinitril (β -Phase im Mittel 149 pm [4]), (γ -Phase im Mittel 147 pm [5]), deutlich verkürzt. Der C-N-Abstand von 115,3(2) pm ist gegenüber demjenigen in Malonsäuredinitril (in Mittel 113(4) pm)) kaum verlängert [4, 5].

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in 1			
N1-C11	115,3(2)	C11-C1-H1	120(2)
N1-Li1	198,1(3)	C12-C1-H1	119(2)
N2-C12	115,7(2)	C11-C1-C12	120,9(2)
C1-C11	137,9(3)	N1-C11-C1	179,0(2)
C1-C12	137,9(2)	N2-C12-C1	179,6(2)
C1-H1	92(3)	C11-N1-Li1	170,1(2)

1.2.1. $[\text{Li}(\text{Diglyme})_2][\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{As}[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})]\}_2]$ (**2**)



Wird $^t\text{BuAsLi}_2$ mit dem Nitril PhCN umgesetzt, findet in THF bei 20° C eine Reaktion statt, wobei unter formalen Verlust von $^t\text{BuLi}$ und Aromatisierung ein Diazaarsolid aufgebaut wird. Wie aus dem NMR-Spektrum ersichtlich ist, ist die nach-

trägliche Zugabe von TMEDA und Diglyme nur noch notwendig, um einkristallines Material zu erhalten. Die Abspaltung von Liganden im Verlauf einer Aromatisierung ist nichts ungewöhnliches und wurde des öfteren dokumentiert [6].

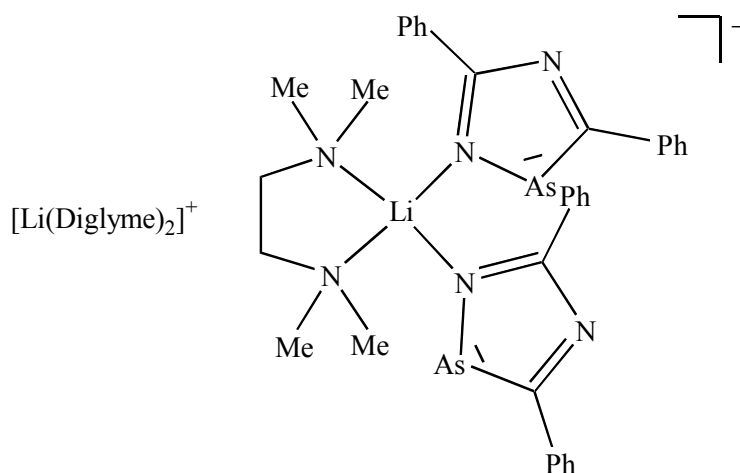


Abbildung 3: Schematische Darstellung von **2**.

Die ^{13}C -NMR-Signale des Heteroaromaten sind als charakteristisch zu bezeichnen und liegen bei 166,1 ppm für das As-ständige C-Atom und bei 204,1 ppm für das andere Fünfring-C-Atom. Im Kation $[\text{Li}(\text{Diglyme})_2]^+$ liegt eine meridionale Anordnung der beiden Diglyme-Moleküle vor, die zur Koordinationszahl sechs am Li^+ -Ion führt.

Das EI-Massenspektrum zeigt als schwerstes Fragment $(\text{As}[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})])^+$ bei $m/z = 282$ mit einer relativen Intensität von 16,9%. Bei $m/z = 103$ ist das Signal des $(\text{PhCN})^+$ Fragmentes zu beobachten. Im IR-Spektrum treten zwei Banden bei 691 und 656 cm^{-1} auf, die wir Ringschwingungen mit hohem As-C- oder As-N-Charakter zuordnen. 1591 cm^{-1} ist dabei die Bande für C=N-Ringschwingungen.

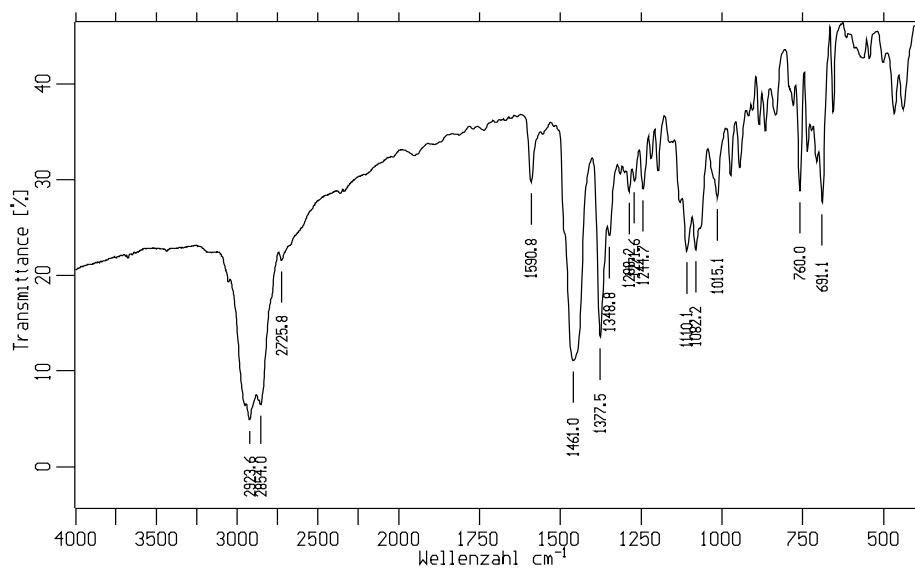


Abbildung 4: IR-Spektrum von **2**.

1.2.2. Kristallstruktur von **2** (*B. Neumüller*)

2 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kristalle liegen als gelbe Platten vor. Die Gitterparameter betragen $a = 1478,0(1)$ pm, $b = 1878,8(2)$ pm, $c = 1812,5(2)$ pm und $\beta = 103,35(1)^\circ$; $V = 4897,1(8) \cdot 10^6$ pm³. Das Diazaarsolid wird aufgrund der hart-hart-Wechselwirkung zwischen Li^+ und einem N-Atom über dessen freies Elektronenpaar mit einer σ -Bindung koordiniert. Eine solche Bindungsbeziehung wurde kürzlich auch in einem auf anderem Wege synthetisierten Diazaarsaheteroaromaten beobachtet [7]. Der As-haltige Heterocyclus in **2** ist ein planarer Hückelaromat. Im Vergleich zu den As-N- und As=N-Bindungslängen im $\text{ArN=As-N}(\text{SiMe}_3)_2$ (As-N, 182,3(2) pm, As=N, 170,8(3) [8]), und im As(=NAr)(NHAr) (Ar = 2,4,6-^tBu₃C₆H₂) (As-N, 174,5(7) pm, As=N, 171,4(7) pm [9]) ist der As1-N1-Abstand in **2** mit 182,5(3) pm etwa zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindungslänge angesiedelt. Der As1-C2-Abstand in **2** beträgt 186,3(3) pm und ist ähn-

lich dem As-C-Abstand im $[\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{AsC}_4\text{Me}_4\}]$ (190,3(10) pm) [10]. Diese Bindungslänge liegt ebenfalls zwischen einer As-C-Einfach- (197 pm) [11] und einer As-C-Doppelbindung (179 pm) [12] und gut vergleichbar mit der entsprechenden Bindungslänge mit 185 pm im Arsobenzol [13]. Ein Vergleich der Bindungslängen ähnlicher Heteroaromaten sind in Tabelle 2 zu entnehmen [10].

Tabelle 2: Vergleich der C-X-Bindungslängen (pm) und C-X-C-Bindungswinkeln (°) in ausgewählten Heteroaromaten.			
Verbindungen	$[\text{Me}_4\text{C}_4\text{N}]^-$	$[\text{Me}_4\text{C}_4\text{P}]^-$	$[\text{Me}_4\text{C}_4\text{As}]^-$
X	N	P	As
X-C	139,3(3)	175,1(4)	189,7(9)
X-C _{sp²}	136	183	197
X=C _{sp²}	128	168	179
X-C in C ₅ H ₅ X	1,37	1,73	1,85
C1-C2, C3-C4	1,411(4)	1,396(5)	1,387(11)
C2-C3	1,413(4)	1,424(7)	1,428(13)
C1-X-C4	106,2(2)	90,5(2)	87,0(4)
C1-X-C5 in C ₅ H ₅ X	117	101	97

Die N-C-Abstände in **2** sind mit 134,5(4) pm, N1-C1; 135,5(4) pm, N2-C1; 134,5(4) pm, N2-C2 sind sehr ähnlich den Werten von 136,4(3) und 137,1(3) pm im $[\{\text{Li}(\text{DMSO})\}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\}]$ [14]. Die Delokalisierung der π -Elektronen ist durch den Vergleich der Bindungslängen in Abbildung 5 gut zu erkennen.

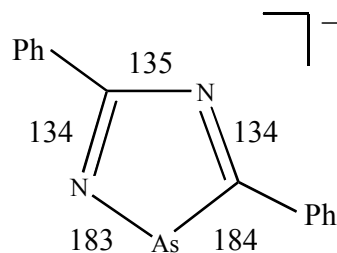


Abbildung 5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) im Anion von **2**.

Die Summe der Winkel um die Atome N1, C1 und C2 betragen 359.3° , 360° , und 360° und bestätigen die Planarität des As-haltigen Fünfrings. Der Winkel N1-As1-C2 ist mit $87,1(1)^\circ$ so spitz wie die $87,0(4)^\circ$ im $[\text{Me}_4\text{C}_4\text{As}]^-$ [10], und zeigt den höheren p-Charakter von Bindungen, an den die schwereren Elemente der 15. Gruppe beteiligt sind.

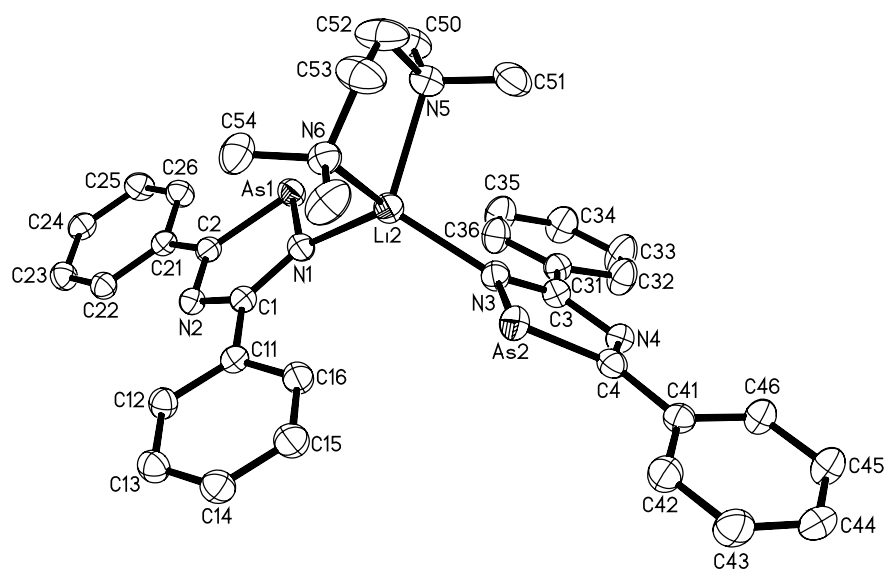


Abbildung 6a: Molekülstruktur des Anions von **2**. Schwingungsellipsoide mit 20% Wahrscheinlichkeit.

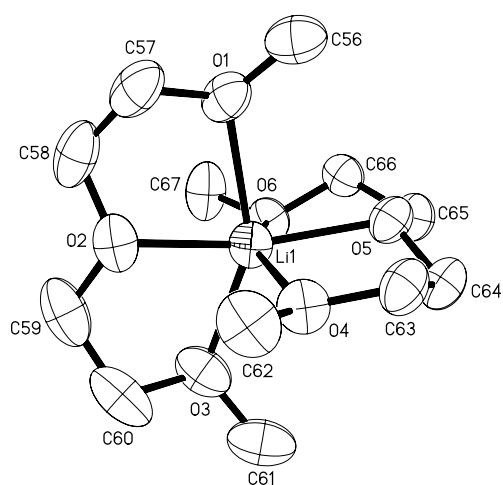


Abbildung 6b: Molekülstruktur des Kations von **2**. (Schwingungsellipsoide mit 30% Wahrscheinlichkeit).

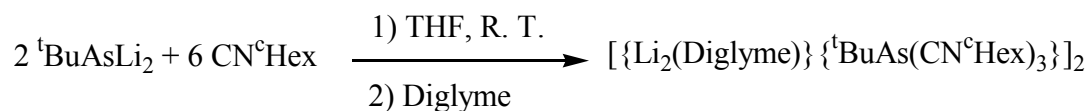
Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **2**

As1-N1	182,5(3)	N1-As1-C2	87,1(1)	As1-C2-N2	112,3(2)
As1-C2	186,3(3)	As1-N1-C1	108,2(2)	As1-C2-C21	127,1(2)
N1-C1	134,5(4)	As1-N1-Li2	116,2(2)	N2-C2-C21	120,6(3)
N1-Li2	211,4(6)	C1-N1-Li2	134,9(2)	C1-C11-C16	121,5(3)
N2-C1	135,5(4)	C1-N2-C2	111,2(2)	C1-C11-C12	120,7(3)
N2-C2	134,5(4)	N1-C1-N2	121,2(3)	C2-C21-C22	121,9(3)
C1-C11	148,5(4)	N1-C1-C11	121,1(3)	C2-C21-C26	121,4(3)
C2-C21	146,0(4)	N2-C1-C11	117,7(3)		

1.3.1. $[\{\text{Li}_2(\text{Diglyme})\}\{\text{tBuAs}(\text{CN}^{\text{cHex}})_3\}]_2$ (**3**)

Die Reaktion zu **2** unter Verlust der tBu -Gruppe war für uns überraschend. Der Grad an Überraschung, der von den Reaktionen des tBuAsLi_2 ausgeht, lässt sich aber noch steigern. Versucht man eine starke Base wie eine Organolithium-Verbindung an ein Isonitril zu addieren, so generiert man bei Angriff auf das terminale C-Atom wieder eine starke Base, so z.B. ein lithiiertes Aldimin [15, 16]. Bei einer normalen Oligomerisierung wird dieses stark basische Zentrum immer weitergereicht. Es kann keine Stabilisierung durch Aromatisierung oder C-H-Verschiebung erfolgen, da das Isonitril normalerweise dazu nicht fähig ist (enthält das Isonitril eine C-H- oder N-H-acide Funktion, greift die Base dort an; die Addition der Base an das terminale C-Atom ist unattraktiv geworden).

In der unten aufgeführten Reaktion wird von der Natur aber ein Ausweg angeboten, der zur Stabilisierung der Ladung beiträgt.



Den gezeigte Weise der Trimerisierung ergibt zwar ebenfalls ein Carbanion, doch ist dessen Ladung über einen großen Bereich delokalisiert (siehe Abstandsanalyse in Tab. 4). Auch hier wird das Li^+ -Ion durch die Stickstoffatome koordiniert, was im Festkörper zu einem dimeren Aggregat führt. Der gefundene Ausweg ist um so höher zu bewerten, als der erste Augenschein zu vermitteln mag. Bei dieser Reaktion muß nicht eine negative Ladung, sondern es müssen zwei negative Ladungen stabilisiert werden. Die zweite negative Ladung wird an das zentrale terminale Stickstoffatom weitergereicht, so dass dieses N-Atom Kontakt mit beiden Li^+ -Ionen hat. Daher handelt es sich bei **3** um ein vicinal dilithiiertes Amin.

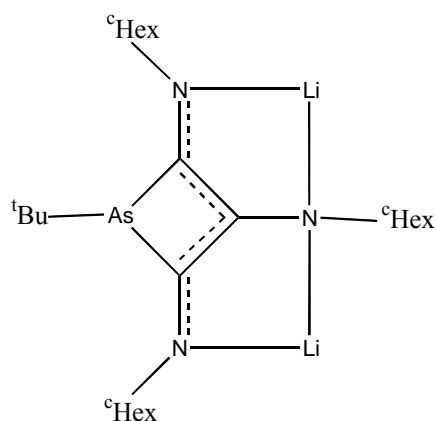


Abbildung 7: Vereinfachte monomere Form von **3**.

Der von uns vorgeschlagene Reaktionsmechanismus verläuft wahrscheinlich unter den Lewis-basischen Angriff des Arsanids an zwei Moleküle von CN^{cHex} . Aus der Lewis-Formelschreibweise des Isonitrils ist die Reaktion gut verständlich. Das Zwischenprodukt der ersten Stufe (a) reagiert mit einem dritten Molekül Isonitril (Abb. 8).

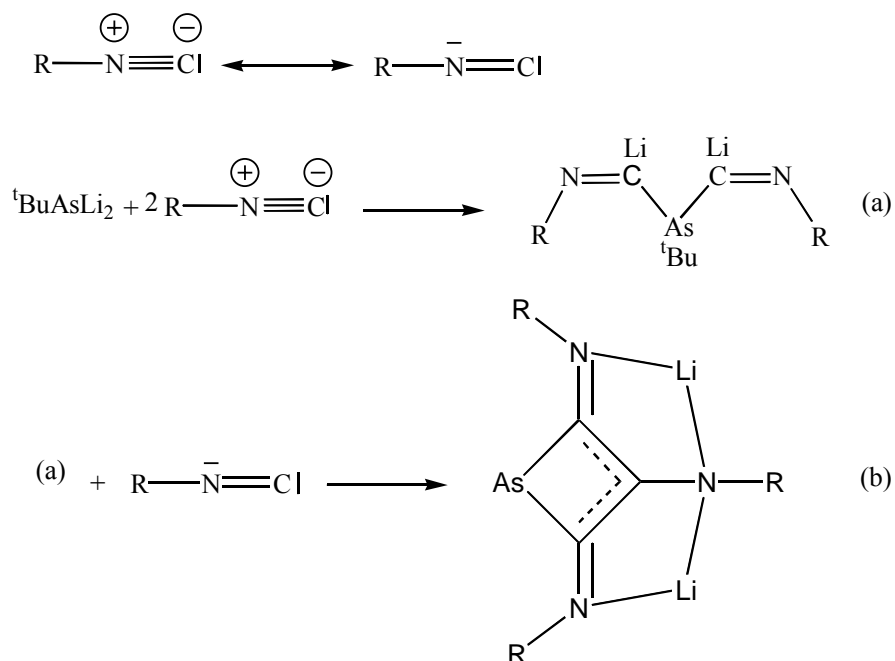


Abbildung 8: Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **3**.

Die Zuordnung der NMR-Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren konnte mit einer Kombination von ^1H -, ^{13}C -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, INEPT und Korrelationspektren erreicht werden. In Tabelle 4 sind die Daten zusammengefasst. Trotz des Salzcharakters von **3** beobachtet man das Fragment $[\text{As}(\text{CN}^{\text{cHex}})_3]^+$ mit relativer Intensität von 34,5% bei $m/z = 402$ im Massenspektrum. Im IR-Spektrum von **3** findet man bei 579 cm^{-1} die Absorption der As-C(^tBu)-Valenzschwingung. Den Banden bei 548 und 523 cm^{-1} ordnen wir AsC_4 -Ringschwingungen zu. Das delokalisierte π -Elektronensystem im Gerüst von **3** führt zu Banden (N=C und C=C) bei 1595 , 1575 und 1522 cm^{-1} (Abb. 9).

Tabelle 4: NMR-spektroskopische Daten von 3			
	^1H -NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	^{13}C -NMR
$^t\text{BuAsC}_3$	-	113,7 (2C)	s
	-	27,6 (1C)	s
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-	31,0	s
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-	31,4	q
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1,48 (s, 9H)	-	-
$\text{CH},^{\text{cHex}}$	-	68,0	d
	-	56,1	d
$\text{CH},^{\text{cHex}}$	2,69 (s, 2H)	-	-
	3,24 (s, 1H)	-	-
$\text{CH}_2,^{\text{cHex}}$	-	26,1; 26,2; 26,3; 27,2	m, m, m, m
	-	27,4; 34,3; 37,4; 38,0	m, m, m, m
$\text{CH}_2,^{\text{cHex}}$	0,83 bis 1,77 (m, 30H)	-	-

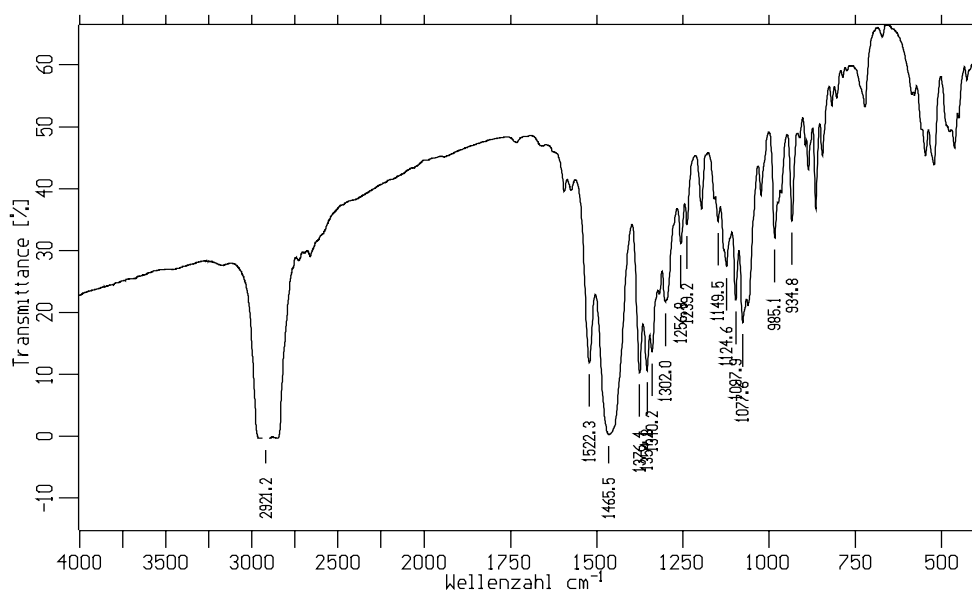
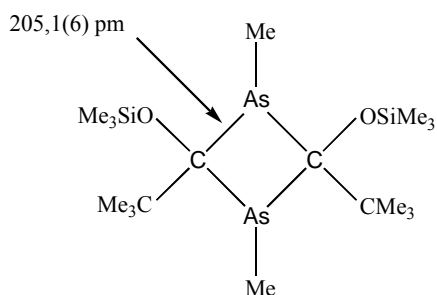


Abbildung 9: IR-Spektrum von **3**.

1.3.2. Kristallstruktur von (**3**) (*B. Neumüller*)

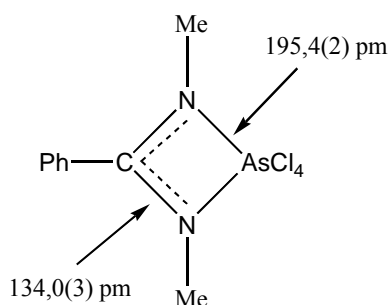
3 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von gelben Plättchen. Die Zellparameter betragen $a = 1101,9(1)$ pm, $b = 2043,2(2)$ pm, $c = 1553,2(1)$ pm, $\beta = 106,03(1)^\circ$, und $V = 3360,9(5) \cdot 10^6$ pm³. Abb. 10 zeigt das Dimere des Moleküls. Alle N-Atome sind in die Koordination der Li⁺-Ionen eingebunden. N1 und N3 koordinieren nur zu jeweils einem Li⁺-Ion während N2 an zwei Lithium-Ionen gebunden ist. Das C \equiv C \equiv C-Allylsystem bildet keinen Kontakt zu den Li⁺-Ionen aus, obwohl es sich bei **3** formal um ein vicinal dilithiertes Amin handelt [17, 18, 19]. Gegenüber dem Standardwert von 195 pm sind die Abstände As1-C1 (202,8(5) pm) und As1-C3 (201,1(5) pm) verlängert. Als Vergleichsverbindungen können Dimethyl(trifluorsilyl)-, (198 pm) [20], Di(cyano)methyl-, (200 pm) [21] und Tris(trifluormethyl)arsan, (205 pm) [22] herangezogen werden. Die Verlängerung könnte aufgrund der negativen Ladung des C \equiv C \equiv C-

Allylsystem zustande kommen. Gut vergleichbar sind die Werte mit denen im 1,3-Diarsetan Molekül [23].



1,3-Diarsetan [23]

Die Bindungslängen N1-C1, (130,6(6) pm) und N3-C3, (130,7(6) pm) sind etwas kürzer als im Vierring-Molekül, $\text{PhC}(\text{NCH}_3)_2\text{AsCl}_4$ [24], das einen C-N-Abstand von 134,0(3) pm aufweist.



$\text{PhC}(\text{NCH}_3)_2\text{AsCl}_4$ [24]

Die C-C-Abstände betragen 143,7(7) und 141,6(7) pm, die damit zwischen einer Einfachbindung und einer Doppelbindung [25] liegen. Aus dieser Abstandsanalyse (Tab. 5) gelangen wir zu dem Ergebnis, dass die Ladung über den gesamten Bereich der Sequenz N1/C1/C2/C3/N3 verteilt ist. Die Winkelsumme beträgt 360° an allen C-Atomen dieser Sequenz, was mit einer sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome C1, C2 und C3 im Einklang ist. Erwartungsgemäß sind die Li-N-Abstände an Li2 etwa kürzer (201(1), 204(1) pm) als an Li1 (201(1), 213(1) pm), da Li2 nur die Koordinationszahl drei besitzt [15f], und verzerrt trigonal-planar koordiniert ist.

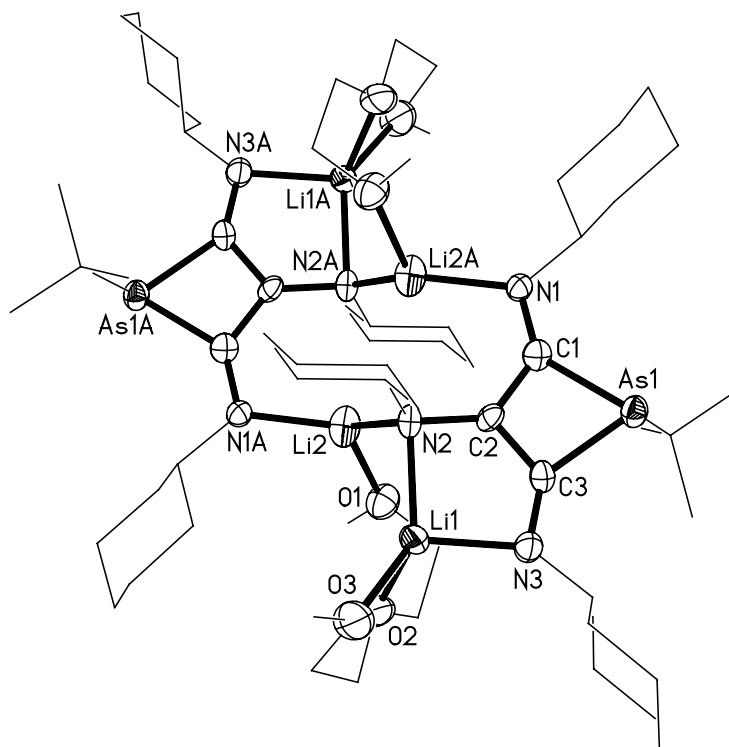


Abbildung 10a: Molekülstruktur von **3**.

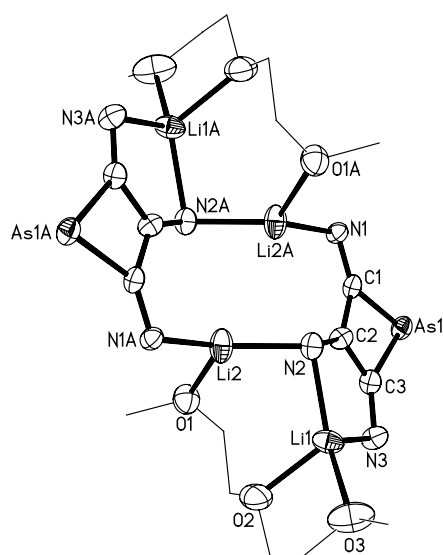
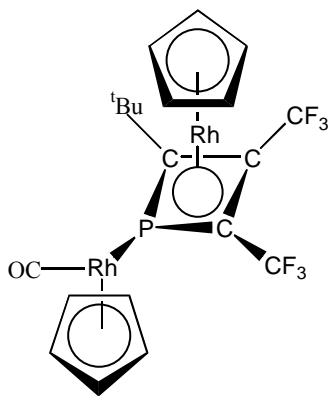


Abbildung 10b: Das Gerüst von **3**.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in 3					
As1-C1	202,8(5)	C1-As1-C3	67,5(2)	C3-C2-N2	125,9(4)
As1-C3	201,1(5)	C1-As1-C4	104,7(2)	C1-N1-Li2A	112,8(4)
C1-C2	143,7(7)	C3-As1-C4	106,3(3)	C2-N2-Li2	122,5(5)
C2-C3	141,6(7)	As1-C1-C2	93,6(3)	C2-N2-Li1	91,6(4)
N1-C1	130,6(6)	As1-C1-N1	135,9(4)	Li1-N2-Li2	99,8(4)
N1-Li2A	204(1)	C2-C1-N1	130,3(5)	C3-N3-Li1	97,7(5)
N2-C2	144,5(6)	As1-C3-C2	95,0(3)		
N2-Li1	213(1)	As1-C3-N3	136,5(4)		
N2-Li2	200(1)	C2-C3-N3	128,4(4)		
N3-C3	130,7(6)	C1-C2-N2	129,9(4)		
N3-Li1	201(1)	C1-C2-C3	103,8(4)		

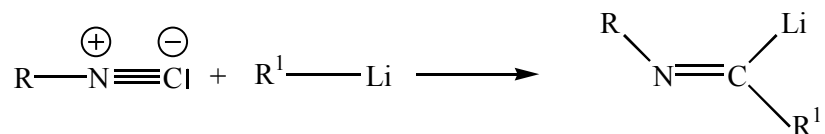
1.4.1. [$\{\text{Li}(\text{DME})\}_2\{\text{}^t\text{BuP}(\text{CN}^c\text{Hex})_5(\text{CH})\}$] (**4**)

Die für **3** aufgewandte Methode wollten wir auch für das dilithiierten Phosphan ${}^t\text{BuPLi}_2$ überprüfen. Der Syntheseweg würde ein neues Verfahren zur Erzeugung von Phosphorhaltigen Vierring-Heterocyclen darstellen. Vierring mit einem Phosphoratom erhält man nach verschiedenen Methoden. Die Umsetzung von Titanacyclobuten mit Dichlorophosphin führt zu einem Dihydrophosphet [26]. So kann durch die Reaktion von $\text{P}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$ und der Dirhodium-Verbindungen $[\text{Rh}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-}\eta^2\text{-CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3)]$ ein Komplex in Form von P-Vierring erhalten werden, der eine Phosphocyclodienyl-Einheit enthält [27].

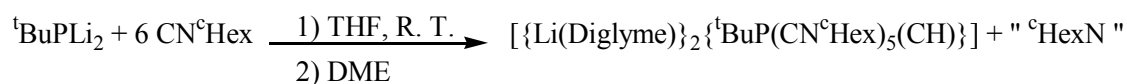


Vierring-Komplex mit einem
P-Atom [27]

Die Synthese von Phosphetanoxiden gelingt durch Cyclisierung verzweigter Olefine, z.B. 2,4,4-Trimethyl-2-penten mit Phosphor(III)-halogeniden (PCl_3 , PBr_3) in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid [28, 29, 30]. Wenn wir unseren Syntheseweg beschreiben wollen, darf das Isonitril kein acides α -H-Atom enthalten, damit das Nucleophil das C-Atom der Isonitril-Gruppe angreift. Man erhält normalerweise sehr reaktive Lithiumimide oder Metallaldehyde [15c, 16a, 16b, 31, 32].



Wird die Reaktion entsprechend der zu **3** durchgeführt, findet die gewünschte Trimerisierung des Isonitrils statt.



Allerdings scheint das Zwischenprodukt so aggressiv zu sein, dass zwei weitere Isonitrilmoleküle angegriffen werden, wobei hier sogar ein normalerweise basenstabi-

les α -H-Atom eines Isonitrilmoleküls abstrahiert wird. Dazu wird ein weitere C-Atom eingebaut, das nach unserer Ansicht aus einem weiteren Isonitril-Molekül stammt, wobei formal ein Nitren freigesetzt wird.

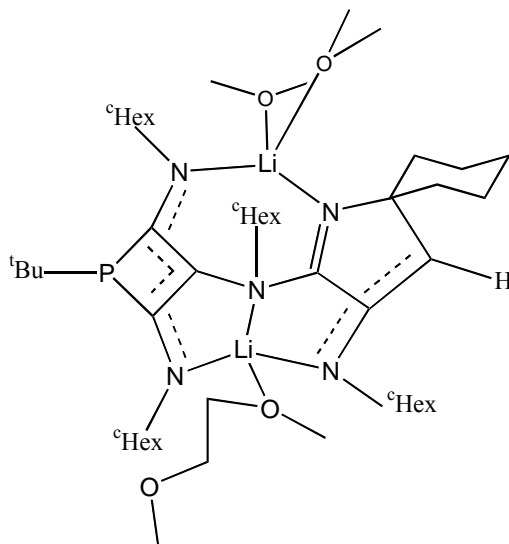


Abbildung 11: Schematische Darstellung von **4**.

Die Struktur von **4** lässt nur ein Signal im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum erwarten, das bei 41,4 ppm gefunden wird, also deutlich verschieden vom ^{31}P -NMR-Signal von $^t\text{BuPLi}_2$ bei -124,8 ppm [33].

$^t\text{BuPLi}_2$ greift aufgrund seines basischen Charakters Ether an und kann z.B. THF schon langsam bei Zimmertemperatur spalten. Daher kann im ^{31}P -NMR-Spektrum oft das scharfe Signal der protonierten Verbindung $^t\text{BuP(H)Li}$ bei -72,8 ppm nachgewiesen werden.

In der Reaktionsmischung von **4** ist das nicht der Fall, was auf eine schnelle Reaktion hindeutet. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4** zeigt das Dublettsignal von $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ bei 1,00 ppm. Die Signale der vier verschiedenen CH-Gruppen von cHex-Einheiten beobachtet man bei 3.20 bis 5.01 ppm als Multipletts. Dazu kommt das Singulett bei 5.60 ppm, das zu der CH-Gruppe in Fünfring (C6) gehört. Alle CH_2 Protonen des cHex-Ringes

kann man als Multipletts in Bereich 0,97 bis 2,15 ppm erkennen. Durch ein $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind die P-C-Kopplungen an den jeweiligen C-Atomen zu identifizieren. Die Kombination von ^{13}C -INEPT, ^{13}C -, und ^1H - ^{13}C -Korrelationsspektren ermöglichen es, alle Signale zuzuordnen. Die $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -Gruppe verursacht zwei Dublettsignale bei 29,7 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$) und 31,8 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$) im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum. Das Signal von $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ im $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}, ^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei 29,7 ppm als Singulett beobachtet, das durch Kopplung mit dem P-Atom im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als Dublett erscheint. Im Vierring PC1C2C3 binden C1 und C3 direkt an P. Da die chemische Umgebung der Atome C1 und C3 ähnlich sind, werden dafür zwei Dubletts bei 166,0 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 21,7 \text{ Hz}$) und 166,9 ppm ($^1J_{\text{PC}} = 17,4 \text{ Hz}$) beobachtet. Das Dublett von C2 findet man bei 106,6 ppm ($^2J_{\text{PC}} = 27,5 \text{ Hz}$). Die NMR-Daten von **4** sind in Tabelle 6 aufgelistet. Der IR-Spektrum zeigt bei 669 cm^{-1} die Bande der P-C-Valenzschwingung. 1592 und 1573 cm^{-1} können C=N-Schwingungen zugeordnet werden, während die Absorption des Allylsystemes im Vergleich zu **3** Lagekonstant bei 1528 cm^{-1} liegt.

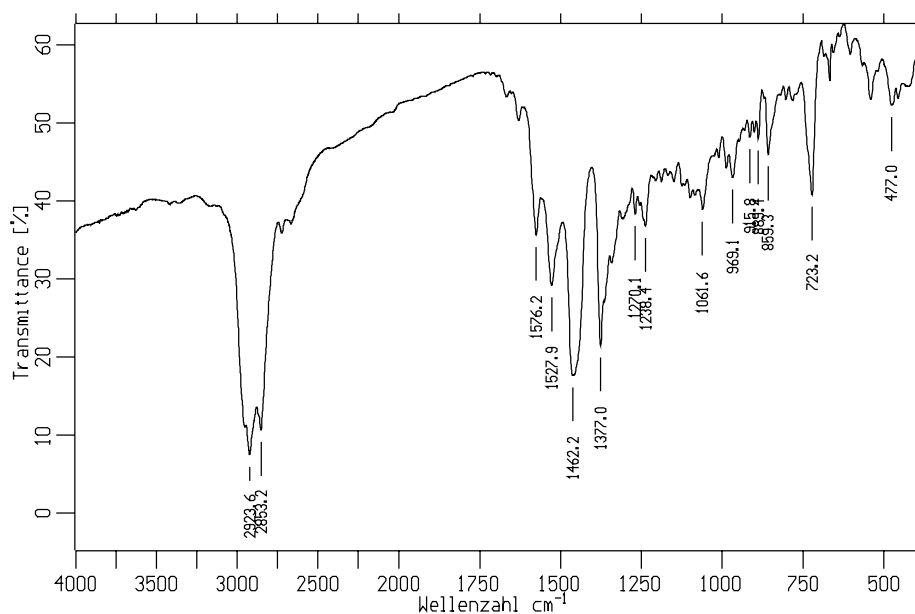


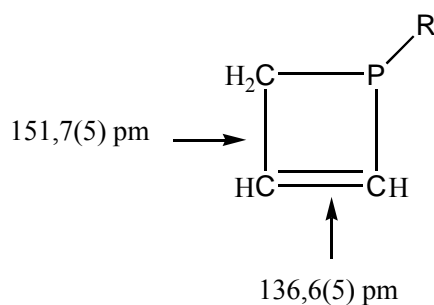
Abbildung 12: IR-Spektrum von **4**.

Tabelle 6: NMR-spektroskopische Daten von **4** (chemische Verschiebung in ppm, Numerierung der Atome siehe Abb. 13)

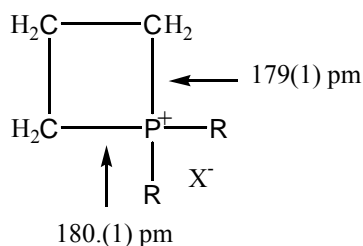
	^1H -NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{31}\text{P}\}$ NMR	$^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ NMR	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	^{31}P -NMR
$^t\text{BuPC}_3$	-	106,6	s	d	-
		166	s	d	-
		166,9	s	d	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-	31,7	s	d	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	-	29,7	m	d	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	1,00 (s, 9H)	-	-	-	-
CH , ^cHex	-	57,0 (2C)	d	-	-
	-	65,1 (1C)	d	-	-
	-	68,2 (1C)	d	-	-
CH , ^cHex	3,20	-	-	-	-
	(m, 2H)				
	4,60	-	-	-	-
	(m, 1H)				
	5,01	-	-	-	-
	(m, 1H)				
CH_2 , ^cHex	-	26,2; 26,4; 26,5;	m, m, m,	-	-
	-	26,9; 27,0; 27,1;	m, m, m,	-	-
	-	27,2; 31,1; 31,7;	m, m, m,	-	-
	-	34,6; 36,9; 37,3;	m, m, m	-	-
	-	38,2; 38,6; 39,1	m, m, m,	-	-
CH_2 , ^cHex	0,97 - 2,15	-	-	-	-
	(m, 50H)	-	-	-	-
CH , (C6)	-	94,9	d	-	-
CH , (C6)	5,60 (s, 1H)	-	-	-	-
C29	-	73,9	s	-	-
C4	-	177,1	s	-	-
C5	-	148,7	s	-	-
$^t\text{BuPC}_3$	-	-	-	-	41,4

1.4.2. Kristallstruktur von **4** (*B. Neumüller*)

4 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ in Form kleiner gelben Plättchen. Die Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 1718.0(3)$ pm, $b = 1454.3(2)$ pm, $c = 982.4(4)$ pm und $\beta = 95.32(1)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $4931(1) \cdot 10^6$ pm³. Die Moleküle von **4** bestehen aus einem PC₃-Vierring und einen NC₄-Fünfring, die durch N2 verknüpft sind, wobei alle fünf N-Atome an Li⁺-Ionen koordiniert sind. Zusätzlich liegen im Kristallgitter pro Formeleinheit zwei DME-Moleküle vor, die an die Li⁺-Ionen gebunden sind. Eines der DME-Moleküle agiert als Chelat-Ligand, der zweite ist nur mit einem O-Atom an einem Li⁺-Ion gebunden, was zu einer Fehlordnung führt. Die Summe der Winkel um C1 und C3 betragen 360°. Auch in **4** ist eine negative Ladung über die N/C/C/C/N-Sequenz verteilt. Gut erkennbar an den Bindungslängen, N1-C1 beträgt 130,5(5) pm, C1-C2 140,0(6) pm, C2-C3 142,7(5) pm und C3-N3 130,2(5) pm. Die zweite Ladung ist formal nicht mehr an N2 lokalisiert. Der Ladungstransfer in Richtung des Fünfrings C₄N in **4** ist nicht sehr ausgeprägt, da N2-C4 142,4(5) pm beträgt. Der Fünfring C₄N₄/C₂₉/C₆/C₅ enthält hauptsächlich lokalisierte Doppel- und Einfachbindungen. N₄-C₄ beträgt 128,4(5) pm, N₄-C₂₉ 148,4(5) pm, C₂₉-C₆ 150,5(6) pm, C₆-C₅ 135,7(5) pm und C₄-C₅ 151,0(6) pm. Die exocyclische Bindung C₅-N₅ ist mit 137,3(5) pm ebenfalls deutlich kürzer als eine N-C-Einfachbindung, so dass C₆...C₅...N₅ als Allylsystem bezeichnet werden kann; die zweite negative Ladung in **4** ist zum größten Teil dort lokalisiert. Im Phosphorvierring (CH₂CHCHPR) bewegen sich die Bindungslängen CH₂-CH und CH-CH zwischen einem Einfachbindungs- und einem Doppelbindungs-wert nämlich 151,7(5) und 136,6(5) ppm [26].



Die Abstände P1-C3- und P1-C1 sind zu 188,8(4) und 189,8(4) pm bestimmt worden, was an der oberen Grenze einer C-P-Einfachbindung liegt, Sie sind damit deutlich länger als die 180(1) und 179(1) pm in $C_3P^+R_2X^-$ ($R = {}^tBu$) [30].



Andere Beispiele von Fünfringsysteme mit Phosphoratomen in aromatischen oder nicht aromatischen Systemen können als Vergleich herangezogen werden [33, 34, 35]. Die Koordinationszahl von Li1 und Li2 ist identisch, doch ist Li2 in zwei Fünfringsysteme eingebunden, während Li1 Teil eines Siebenrings ist. Der Mittelwert von 209 pm ist typisch für Li-N-Bindungen [36, 37]. Dass N2 keinen großen Anteil an der zweiten negativen Ladung hat, erkennt man aus langen Abstand Li2-N2 227,3(8) pm. Dagegen ist Li2-N5 deutlich kürzer mit 199,3(9). Ausgewählte Bindungslängen und -winkeln sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

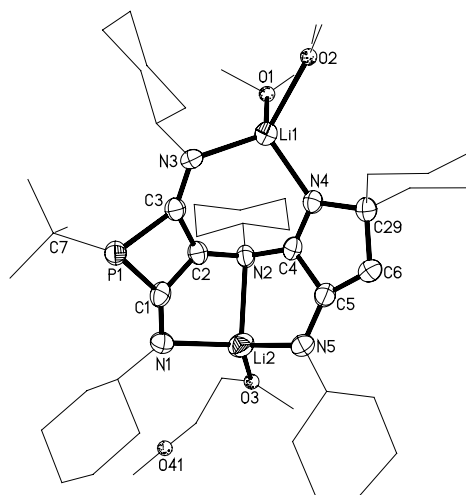


Abbildung 13: Molekülstruktur von 4. (40% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in **4**

P1-C1	189,8(4)	C1-P1-C3	71,6(2)	C2-N2-C4	110,5(3)
P1-C3	188,8(4)	C1-P1-C7	106,6(2)	C2-N2-Li2	92,1(3)
P1-C7	191,1(5)	C3-P1-C7	108,5(2)	C4-N2-Li2	101,5(3)
C1-C2	140,0(6)	P1-C1-N1	137,4(3)	C3-N3-Li1	122,1(3)
C2-C3	142,7(5)	P1-C1-C2	92,8(3)	C4-N4-C29	107,6(3)
C4-C5	151,0(6)	N1-C1-C2	129,5(4)	C4-N4-Li1	122,0(3)
C5-C6	135,7(5)	N2-C2-C1	125,4(3)	C29-N4-Li1	123,9(3)
C6-C29	150,5(6)	N2-C2-C3	131,5(3)	C5-N5-Li2	114,4(3)
C6-H61	95	C1-C2-C3	103,1(3)	N3-Li1-N4	105,4(3)
N1-C1	130,5(5)	P1-C3-N3	134,8(3)	N1-Li2-N2	89,5(3)
N1-Li2	209,7(9)	P1-C3-C2	92,4(3)	N1-Li2-N5	121,5(4)
N2-C2	145,5(5)	N3-C3-C2	132,7(4)	N2-Li2-N5	84,6(3)
N2-C4	142,4(5)	N2-C4-N4	123,5(4)		
N2-Li2	227,3(8)	N2-C4-C5	122,3(3)		
N3-C3	130,2(5)	N4-C4-C5	114,1(3)		
N3-Li1	203,6(8)	N5-C5-C4	116,1(3)		
N4-C4	128,4(5)	N5-C5-C6	140,2(4)		
N4-C29	148,4(5)	C4-C5-C6	103,7(3)		
N4-Li1	205,6(8)	C5-C6-C29	110,3(3)		
N5-C5	137,3(5)	N4-C29-C6	104,3(3)		
N5-Li2	199,3(9)	C1-N1-Li2	99,2(4)		

2. Reaktionen von ${}^t\text{BuAsLi}_2$ mit RInCl_2 und R_2InCl

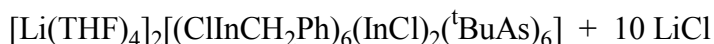
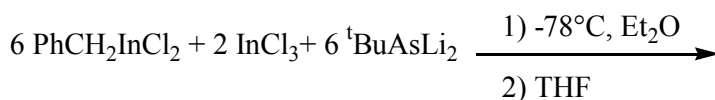
Ein seit einiger Zeit sehr intensiv in unserem Arbeitskreis bearbeitetes Gebiet betrifft die Umsetzung von Lithiumphosphaniden und -arsaniden mit Halogenverbindungen der 13. Gruppe [38, 39]. Problematisch war vor allem der Einsatz von RPLi_2 , da dafür bei den von uns verwendeten Resten Mes und ${}^t\text{Bu}$ immer mit dem Zieglerschen Verdünnungsprinzip gearbeitet werden musste. Eine Ausnahme bildete das ${}^t\text{BuAsLi}_2$, dessen Verwendung ohne solche Vorkehrungen problemlos möglich war; es wurde keine Bildung von polymeren Verbindungen beobachtet.

Wir waren daran interessiert, das M-E- Gerüst (M: Metall der 13. Gruppe; E: P, As) zu vergrößern. Dazu wollten wir Mischungen von Organometalldihalogeniden und Metalltrihalogeniden mit ${}^t\text{BuAsLi}_2$ versetzen, in der Hoffnung, der stark dominierenden Heterocuban-Struktur auszuweichen.

Die Reaktionen von RInCl_2 und InCl_3 mit ${}^t\text{BuAsLi}_2$ im molaren Verhältnis 4:2:4 bzw. 6:2:6 ergeben die Komplexe $[(\text{ClInR})_4(\text{InCl})_2({}^t\text{BuAs})_4]$ ($\text{R}=\text{Mes}$) [40] bzw. $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{ClInR})_6(\text{InCl})_2({}^t\text{BuAs})_6]$ ($\text{R} = \text{CH}_2\text{Ph}$) (**5**). Wird eine Kombination von Me_2InCl und MeInCl_2 mit dem Dilithiumarsanid im molaren Verhältnis 2:4:6 verwendet, bildet sich ebenfalls ein anionischer In-As-Käfig, der in Form von $[\text{Li}(\text{DME})_3]_2[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_4({}^t\text{BuAs})_6] \cdot 2\text{DME}$ (**6**) anfällt. Werden die Komponenten im Verhältnis 2:6:6 in THF zur Reaktion gebracht, ist nur ein mikrokristallines Pulver zu gewinnen. Erst der Zusatz von wenig nichtgetrocknetem THF ergibt nach Einbau einer OH^- -Funktion den den achtkernigen Komplex $[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_6({}^t\text{BuAs})_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**7**). Diese Methode führt auch bei der Umsetzung von MeInCl_2 und ${}^t\text{BuAsLi}_2$ im Verhältnis 1:1 zum Erfolg. Das erste nur als Pulver anfallende Produkt wird bei Anwesenheit von wenig ungetrocknetem THF in guten Ausbeuten zum neunkernigen Käfigmolekül $[(\text{InMe})_9({}^t\text{BuAs})_8(\text{OH})_2] \cdot 2.5\text{THF}$ (**8**) umgewandelt. Alle Verbindungen wurden durch NMR-Spektren und Schwingungsspektroskopische Methoden als auch mittels Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Beson-

ders interessant sind die strukturellen Beziehungen der In-As-Käfige im Vergleich zu bekannten Verbindungen oder Strukturtypen. So lässt sich der In-As-Käfig von $[(\text{ClInR})_4(\text{InCl})_2(\text{}^t\text{BuAs})_4]$ ($\text{R}=\text{Mes}$) als geöffnetes Rhombendodekaeder beschreiben, während beim Anion von **6** eine Asteran-Struktur vorliegt, die ihrerseits von der Wurtzit-Struktur abgeleitet werden kann. Aus **6** kann **7** durch Käfigerweiterung erklärt werden. Das In-As-Gerüst in **8** ist als Kombination von Heterocuban- und Wurtzit-Struktur aufzufassen. Nur das Gerüst in **5** lässt sich nicht auf einfache Weise ableiten; es besteht aus kondensierten Vier- und Sechsringen.

2.1.1. $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{ClInCH}_2\text{Ph})_6(\text{InCl})_2(\text{}^t\text{BuAs})_6]$ (**5**)



Die Reaktion von $\text{PhCH}_2\text{InCl}_2$ und InCl_3 im molaren Verhältnis von 6:2 mit sechs Äquivalenten $\text{}^t\text{BuAsLi}_2$ führt zu $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{ClInCH}_2\text{Ph})_6(\text{InCl})_2(\text{}^t\text{BuAs})_6]$ (**5**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **5** zeigt für die ^tBu -Gruppe $((\text{CH}_3)_3\text{C})$ ein Signal bei 1,38 ppm (Singulett); die Benzylprotonen (CH_2) zeigen eine Resonanz bei 2,25 ppm. Im Bereich 6,78 - 7,24 ppm beobachtet man die Multipllett-Signale der Phenylprotonen. Die Signale des THF-Moleküles liegen bei 1,73 und 3,57 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome des THF-Moleküls werden bei 26,3 bzw. 68,1 ppm beobachtet. Das Methyl-C-Atom und das zentrale Kohlenstoffatom der ^tBu -Gruppe sind bei 36,0 und 36,5 ppm erkennbar. Die chemische Verschiebung der Methylengruppen des Benzylliganden beträgt 25,7 ppm. Im Massenspektrum von **5** ist das massenreichste detektierte Signal das des Kations $[(\text{C}_5\text{H}_7)\text{PhCH}_2\text{InAs}^t\text{Bu}]^+$ bei $m/z = 405$. Im IR-Spektrum von **5** erscheinen die Banden für die InAs-Gerüstschrwingungen bei 277 und 197 cm^{-1} . Die Banden bei 215 und 197 cm^{-1} werden den InCl-Gerüstschrwingungen zugeordnet. Entsprechende

Emissionen im Raman Spektrum für die InAs-Gerüst-Schwingungen finden sich bei 318, 301, 222 cm^{-1} bzw. für die InCl-Gerüstschwingungen bei 239 und 222 cm^{-1} . Die Banden von AsC und von den InC liegen bei 556 und 433 cm^{-1} .

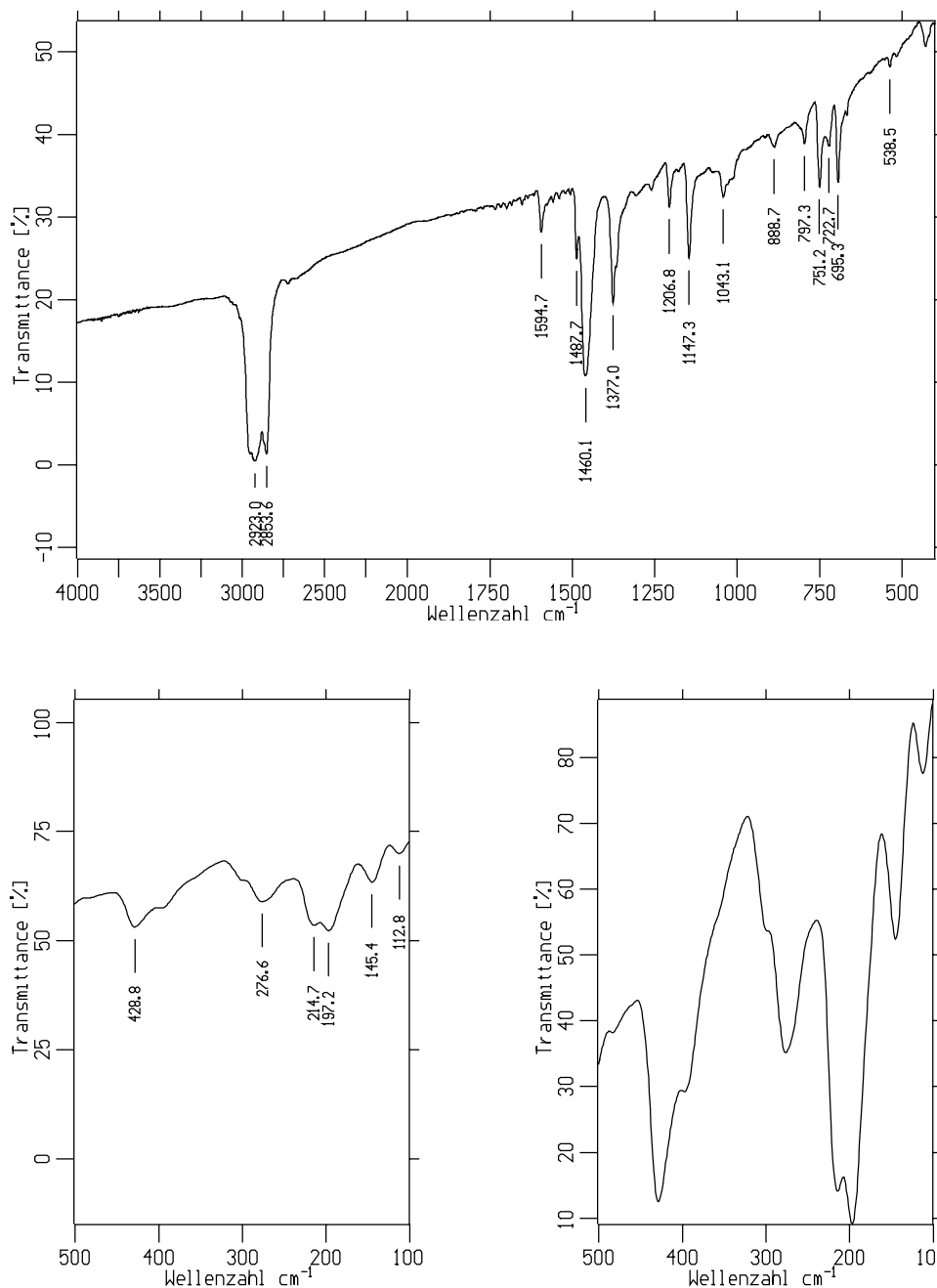


Abbildung 14: IR-Spektren von 5.

2.1.2. Kristallstruktur von **5** (*B. Neumüller*)

Die Verbindung kristallisiert in Form von kleinen gelben Quadern in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Die Elementarzelle besitzt die Abmessungen $a = 2102,5(2)$ pm, $b = 2102,5(2)$ pm, $c = 2103,4(1)$ pm, $\gamma = 120^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $8052(1) \cdot 10^6$ pm³. Der Benzyl-Ligand ist in zwei Positionen fehlgeordnet und wurde mit dem Besetzungsfaktor 0,5 isotrop verfeinert. Das Kation $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ ist an eine dreizählige Achse und um ein Inversionzentrum fehlgeordnet. Das anionische Käfiggerüst ist durch die Messung gut charakterisiert, aber komplex zu beschreiben. Zum Beispiel liegt eine hexagonal-bipyramidale Anordnung der In-Atome vor (8 Indium-Atome), wobei die 6 As-Atome einen Oktaeder beschreiben. Die Atome In1 und C11 liegen auf einer 3-zähligen Achse. Das Zentrum des Komplexes ist mit einem Inversionszentrum besetzt. Insgesamt ergibt sich für das In-As-C1-Gerüst eine D_{3d} -Symmetrie. Für den In-As-Cl-Käfig von **5** ist keine einfache Beschreibung möglich, obwohl er nur aus Vier- und Sechsringen besteht. (Abb.15a, 15b). Die Indium-Atome bilden dabei eine hexagonale Bipyramide, die apicalen Indium-Atome In1 und In1a sind. Die sechs fiktiven Kanten der zentralen Ebene sind alternierend von As- und C1-Atomen verklammert, so dass diese immer oberhalb und unterhalb der Ebene zu liegen kommen. Die dabei aufgespannten Vierringe sind leicht schmetterlingsartig gefaltet. Der maximale Abstand eines Heteroatoms von einer Ausgleichsebene beträgt 11 pm. Die C1-Atome wirken nur μ_2 -verbrückend, während die As-Atome μ_3 -Charakter haben, was für den Aufbau der Sechsringe verantwortlich ist. Die Atome In1 und C11 liegen auf einer dreizähligen Achse, während alle anderen Atome der asymmetrischen Einheit allgemeine Lagen besetzen.

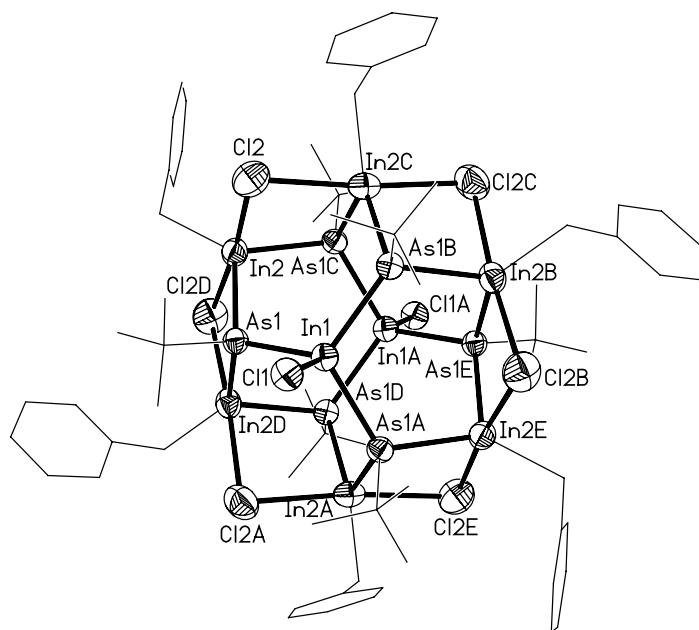


Abbildung 15a: Struktur des Dianions in **5**. (Abbildung 40% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide). Es wurde nur eine Position der fehlgeordneten Benzyl liganden gezeichnet.

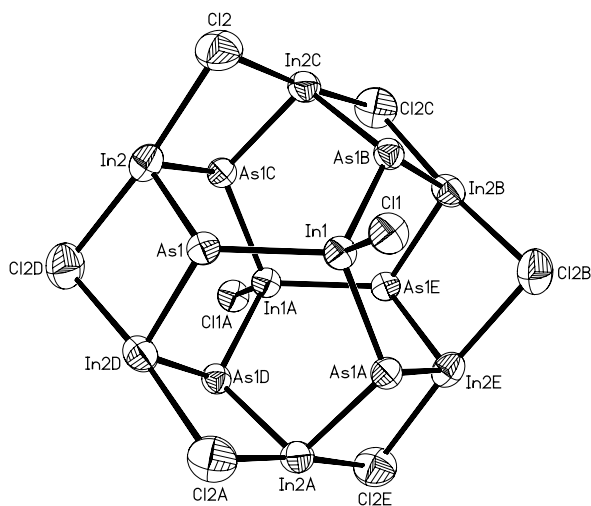
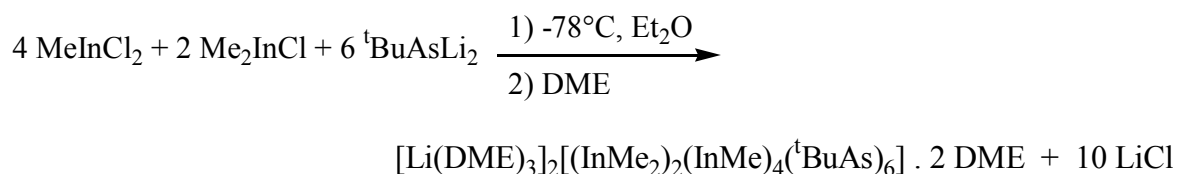


Abbildung 15b: Das Gerüst im Dianion von **5**.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in 5					
In1-As1	264,90(7)	As1-In1-C11	114,41(29)	As1d-In2-Cl2d	96,07(7)
In1-C11	242,3(3)	As1-In1-As1a	114,02(3)	In1-As1-In2	116,21(4)
In2-As1	263,04(9)	As1-In2-Cl2	95,14(7)	In1-As1-C2	110,0(2)
In2-Cl2	275,7(3)	As1-In2-As1c	102,16(3)	In1-As1-In2d	116,09(3)
In2-As1c	261,65(9)	As1c-In2-Cl2	88,27(7)	In2-As1-C2	108,7(2)
In2-Cl2d	280,2(3)	Cl2-In2-Cl2d	174,63(9)	In2-As1-In2d	95,05(3)
In2-C11	223,2(9)	As1-In2-Cl2d	87,05(8)	In2d-As1-C2	109,8(3)
In2-Cl2	214(1)	As1-In2-C11	123,0(3)	In2-Cl2-In2c	88,22(9)
As1-C2	201,5(7)	As1-In2-C12	121,8(4)		

2.2.1. [Li(DME)₃]₂[(InMe₂)₂(InMe)₄(^tBuAs)₆]·2DME (**6**)

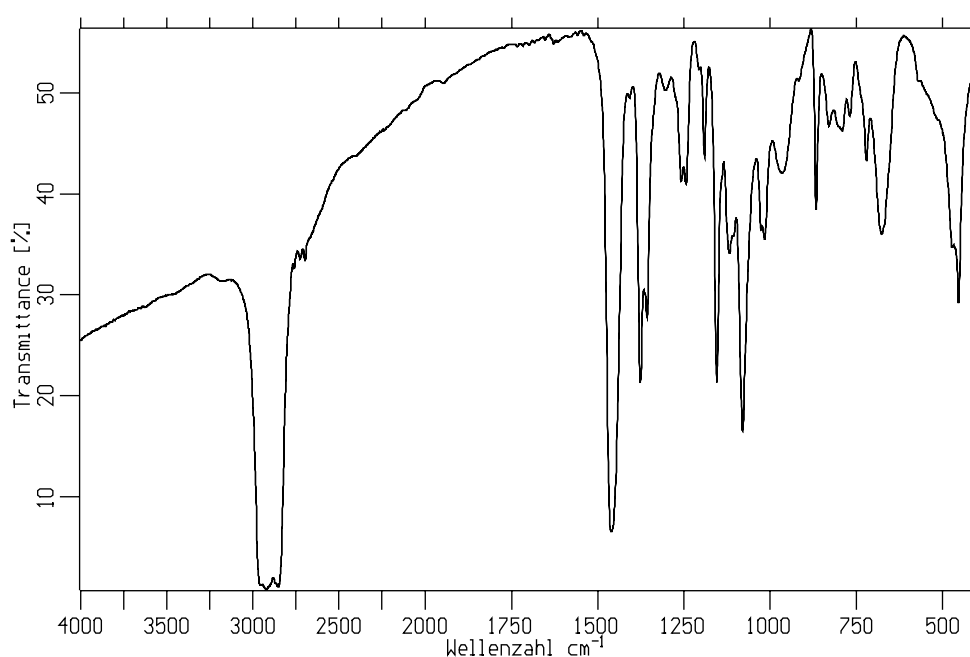


Ein anionisches In-As-Komplexmolekül **6** wird bei der Umsetzung von MeInCl₂ und Me₂InCl im molaren Verhältnis 4:2 mit sechs Äquivalenten ^tBuAsLi₂ gebildet. Die Resonanzen der ^tBu-Gruppe im ¹H-NMR-Spektrum werden bei 1,43 ppm als ein breites Signal beobachtet. Durch die C_{2h}-Symmetrie sind die beiden (CH₃)₂In-Einheiten identisch; was auch für die vier (CH₃)In-Gruppen haben die gleiche chemische Umgebung. Ihre Resonanzen erscheinen bei –0,14 und –0,17 ppm. Die Anwesenheit der DME-Moleküle im ¹H-NMR-Spektrum sind durch zwei Signale bei 3,31 und 3,47 ppm für die Methyl- und Methylengruppe belegbar. Die In-ständigen CH₃-Gruppen ergeben ein breites Signal bei –7,1 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum. Die Signale der Methylgruppen

und der zentralen Kohlenstoffatome in ${}^t\text{BuAs}$ -Einheiten sind nebeneinander bei 36,5, 37,1 ppm und 36,2, 36,9 ppm zu erkennen.

Das massenreichste Fragment $(\text{In}_3\text{As}_3{}^t\text{Bu}_2\text{Me}_3\text{H}_3)^+$ im EI-Spektrum wird bei $m/z = 732$ detektiert. Weitere Signale bei $m/z = 675$ und 573 können den Fragmenten $(\text{In}_3\text{As}_3{}^t\text{BuMe}_3\text{H}_3)^+$ und $(\text{In}_3\text{As}_3\text{H}_3)^+$ zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum sind zwei Banden bei 473 und 454 cm^{-1} für die InC-Schwingungen zu finden, die ihr Gegenstück bei 526 und 466 cm^{-1} in Raman-Spektrum haben. Die InAs-Gerüstschwingungen führen zu zwei breiten Banden bei 334 und 300 cm^{-1} sowie einer bei 195 cm^{-1} im IR-Spektrum. Die entsprechenden Emissionen im RE-Spektrum liegen bei 300 und 213 cm^{-1} .



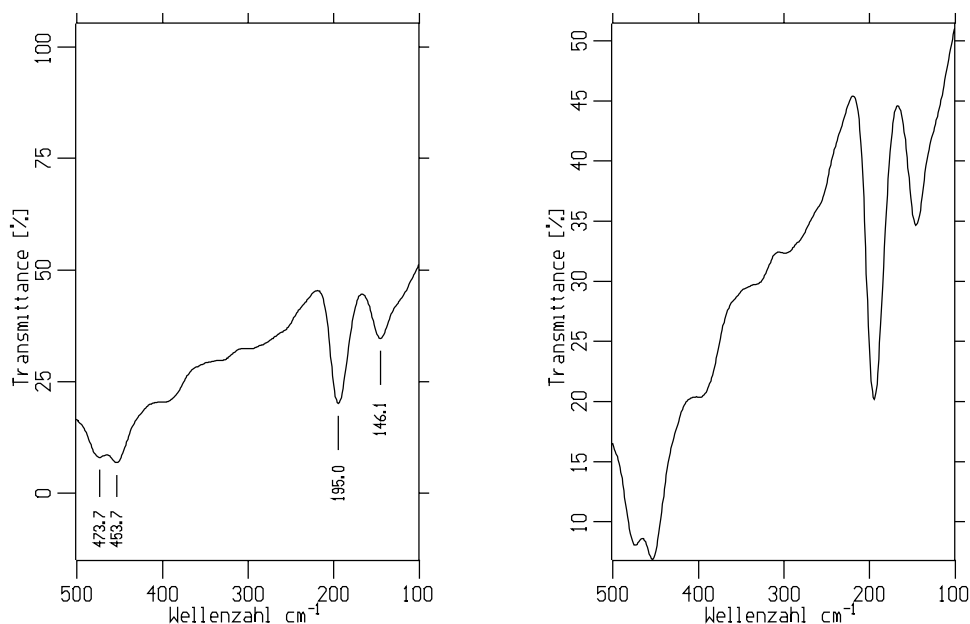


Abbildung 16: IR-Spektren von **6**.

2.2.2. Kristallstruktur von **6** (B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert in Form farbloser Quader in der Raumgruppe P-1. Die Abmessungen der Elementarzelle sind $a = 1341,9(1)$ pm, $b = 1353,7(1)$ pm; $c = 1506,6(2)$ pm, $\alpha = 104,70(1)^\circ$, $\beta = 108,80(1)^\circ$, $\gamma = 94,75(1)^\circ$ und $V = 2465,2(4) \cdot 10^6$ pm³. Es sind zwei zusätzliche DME-Liganden pro Ionen-Tripel eingelagert. Im anionischen Käfiggerüst von **6**, $[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_4(\text{tBuAs})_6]^{2-}$ (Abb.17), liegt ein zweifach geöffnetes hexagonales Heteroprisma aus In- und As-Atomen vor, das als Asteran-Struktur bekannt ist [41], und in vergleichbarer Weise im $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{InCl}_2)_2(\text{InCl})_4(\text{As}^{\text{tBu}})_4]$ (Strukturelemente des Dianions wie in **6** bezeichnet) gefunden wurde [38]. Der In-As-Käfig in **6** hat annähernd C_{2h} -Symmetrie.

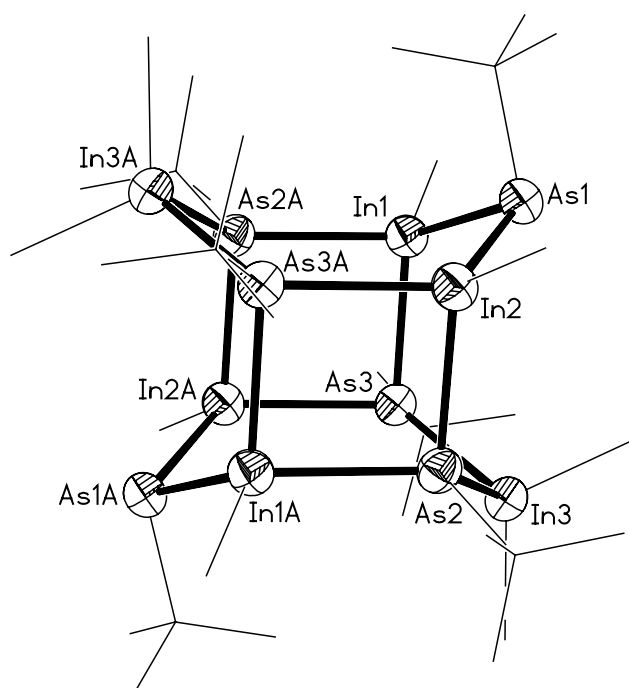


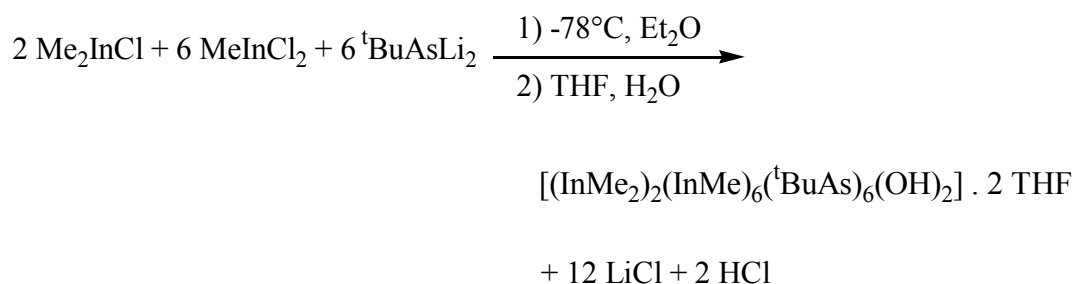
Abbildung 17: Molekülstruktur von **6**. (Schwingungsellipsoide 50%).

Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in **6**

In1-As1	261,83(6)	As1-In1-As3	109,99(2)	In2-As2-In3	111,80(2)
In1-As3	267,01(6)	As1-In1-C1	110,4(2)	In2-As2-C6	109,3(1)
In-C1	221,7(5)	As1-In1-As2a	119,92(2)	In2-As2-In1a	92,20(2)
In1As2a	269,00(7)	As3-In1-C1	116,0(2)	In3-As2-C6	107,3(1)
In2-As1	261,47(6)	As3-In1-As2a	88,08(2)	In3-As2-In1a	123,17(3)
In2-As2	266,28(6)	As2a-In1-C1	111,0(1)	In1a-As2-C6	111,9(1)
In2-C2	221,6(4)	As1-In2-As2	109,80(2)	In1-As3-In3	111,42(2)
In2As3a	270,49(7)	As1-In2-C2	109,2(1)	In1-As3-C7	111,3(1)
In3-As2	264,54(6)	As1-In2-As3a	119,27(2)	In1-As3-In2a	91,70(2)

In3-As3	264,79(6)	As2-In2-C2	115,7(2)	In3-As3-C7	106,5(1)
In3-C3	220,5(4)	As2-In-As3a	87,92(2)	In3-As3-In2a	123,46(2)
In3-C4	221,0(5)	As3a-In2-C2	113,7(1)	In2a-As3-C7	111,8(1)
As1-C5	204,0(5)	As2-In3-As3	98,93(2)		
As2-C6	201,5(4)	As2-In3-C3	111,7(2)		
As3-C7	203,0(4)	As2-In3-C4	109,2(2)		
Li1-O1	206,6(9)	As3-In3-C3	113,9(2)		
Li2-O2	214(1)	As3-In3-C4	108,4(1)		
Li1-O3	220,6(9)	C3-In3-C4	113,6(2)		
Li1-O4	204,4(9)	In1-As1-In2	104,39(2)		
Li1-O5	210(1)	In1-As1-C5	102,5(2)		
Li1-O6	222(1)	In2-as1-C5	101,4(1)		

2.3.1. [(InMe₂)₂(InMe)₆(^tBuAs)₆(OH)₂].2THF (7)

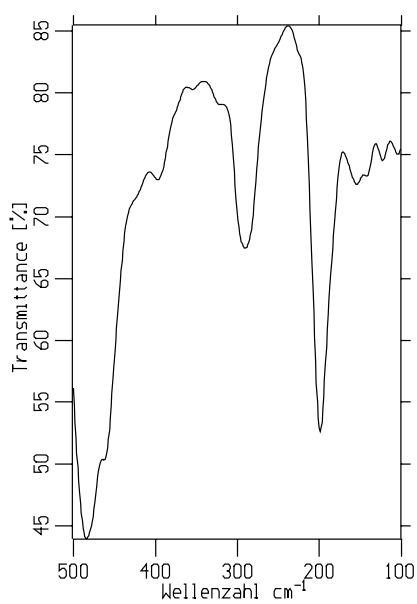
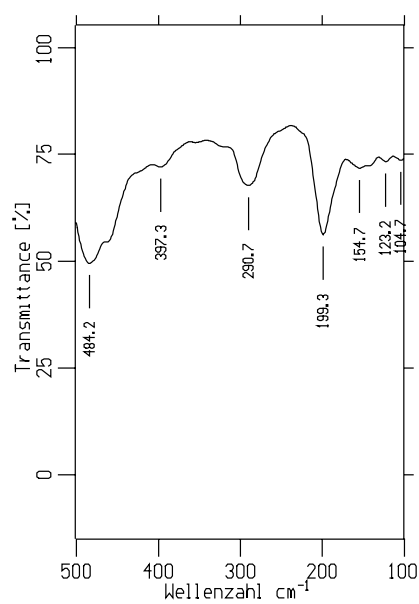
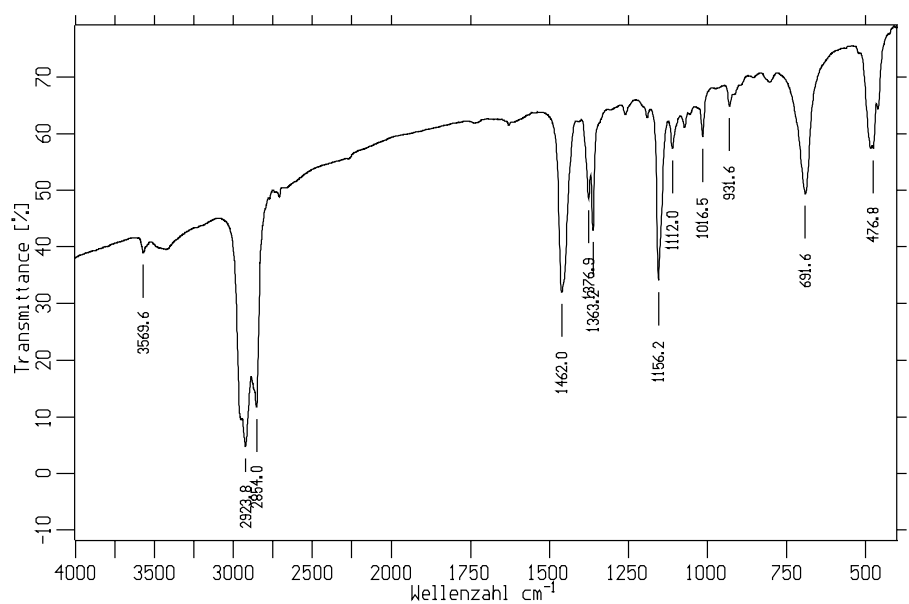


Als Me₂InCl, MeInCl₂ und ^tBuLi₂ im molaren Verhältnis von 2:6:6 verwendet worden sind, konnte zuerst nur ein blassgelbes mikrokristallines Pulver isoliert werden. In einer kürzlich publizierten Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Zuführung von geringen Mengen Wasser durch etwas ungetrocknetes Lösungsmittel zwar erwartungsgemäß zur Ausbildung von Metallsauerstoff-Bindungen führt, die Produkte aber häufig durch Kristallisation gereinigt und danach untersucht werden können

[42]. Auch in diesem Fall werden OH-Funktionen in das Gerüst eingebaut, so dass $[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_6(\text{}^t\text{BuAs})_6(\text{OH})_2] \cdot 2\text{THF}$ (**7**) isoliert werden konnte.

7 enthält drei chemisch verschiedene Indium-Atome, wobei zwei an Sauerstoffatome gebunden sind. Für diese beiden Funktionen OInCH_3 und $\text{OIn}(\text{CH}_3)_2$ ist jeweils ein Singulett im ^1H -NMR-Spektrum bei 0,13 und -0,11 ppm zu finden. Die letzte InCH_3 -Einheit ist durch ein Signal bei 0,11 ppm erkennbar. Die Resonanzen der zwei verschiedenen $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe fallen bei 1,58 ppm als Singulett zusammen. Die Anwesenheit der THF-Moleküle führt zu zwei Multipletts bei 1,80 und 3,61 ppm für die $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ - und die $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Protonen. Die Signale der OH-Gruppen waren nicht zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzen der Indiumgebundenen Kohlenstoffatome der Methylgruppen als breite Signale bei -2,2, -1,35 und -0,74 ppm. Für die beiden chemisch verschiedenen ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen werden zwei Signal-Sätze bei 36,2 und 36,9 ppm ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$) sowie bei 36,3 und 38,9 ppm ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$) beobachtet. Die Signale des THF-Moleküls werden bei 26,3 und 68,1 ppm gefunden.

Im EI-MS besitzt das massenreichste Fragment $(\text{In}_2\text{AsH}_2)^+$ ein Signal mit $m/z = 307$. Die OH-Streckschwingung ergibt eine Bande bei 3670 cm^{-1} . InC-Valenzschwingungen werden durch die Banden bei 484 und 463 cm^{-1} repräsentiert. InAs-Gerüstschwingungen sind bei 291 und 199 cm^{-1} zu finden. Im Raman-Spektrum werden drei Banden bei 523 , 490 und 478 cm^{-1} für den InC-Valenzschwingungen zugeordnet. 298 und 201 cm^{-1} sind die Emissionen für die InAs-Gerüstschwingungen.



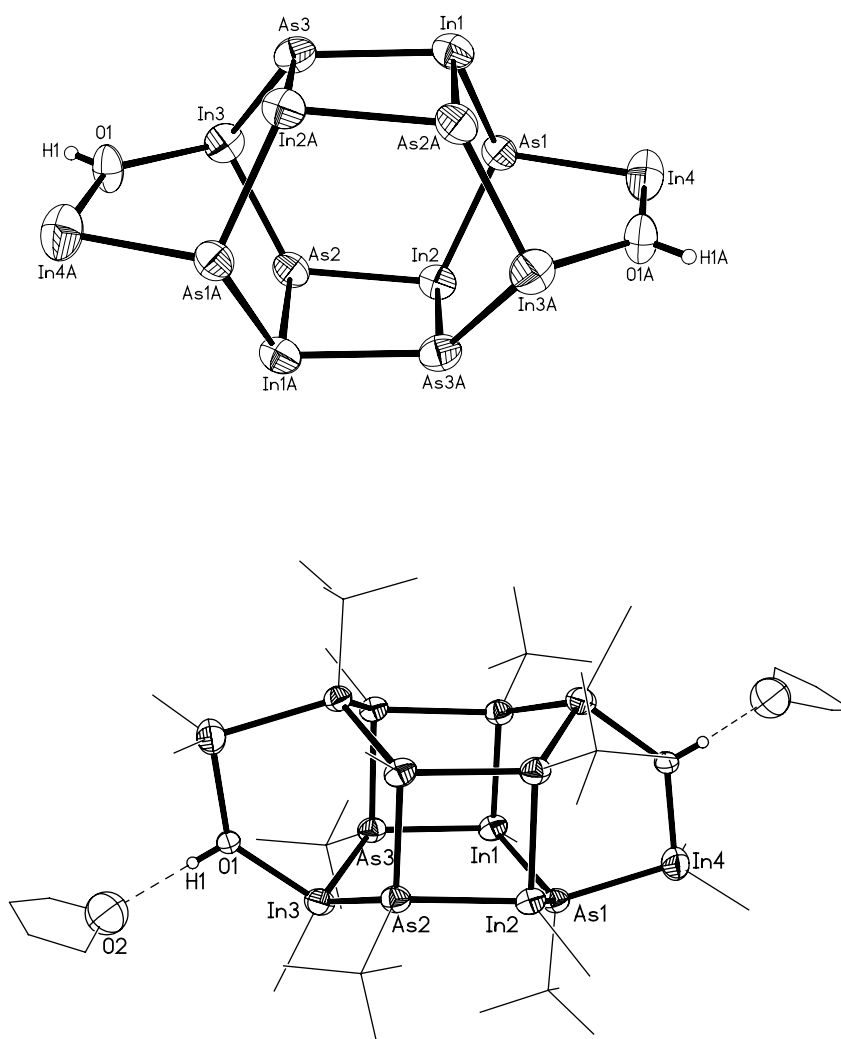
A

Abbildung 18: IR-Spektren von **7**.

2.3.2 Kristallstruktur von **7** (*B. Neumüller*)

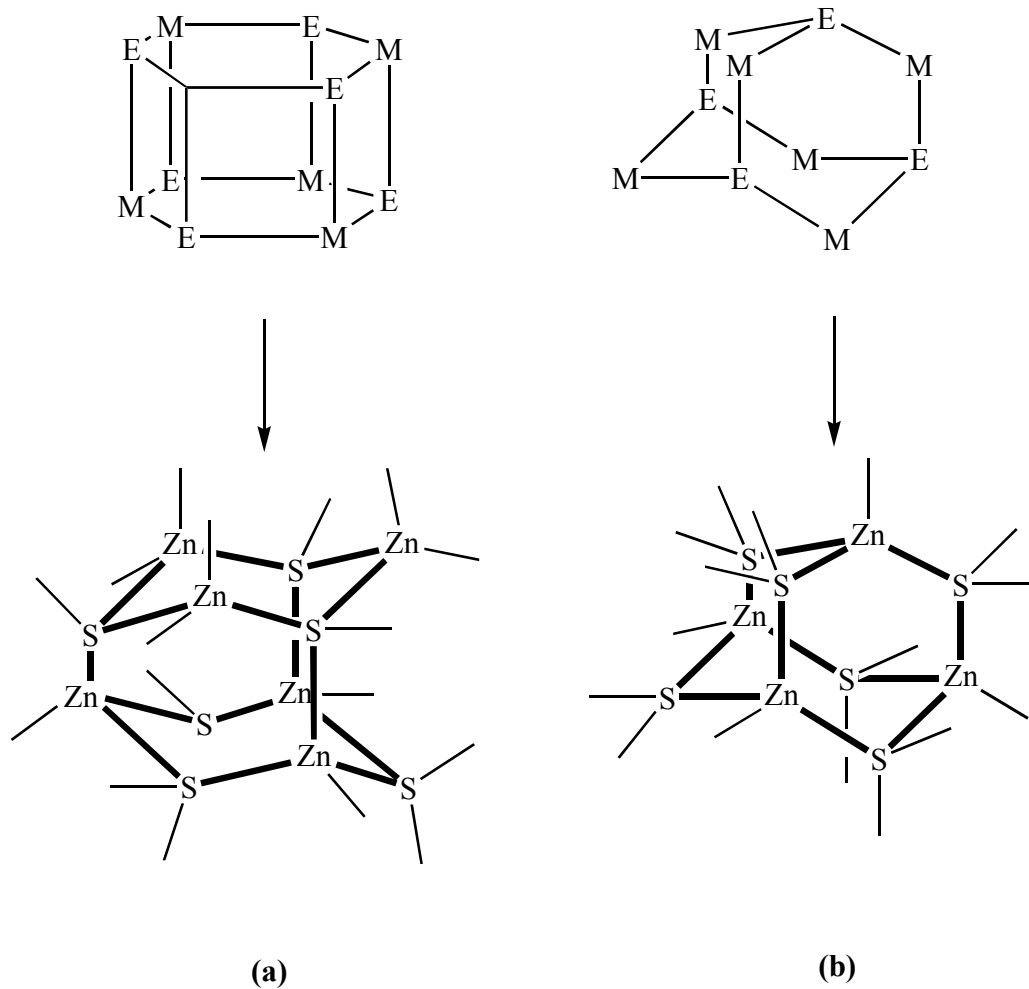
7 kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1. Die Elementarzelle hat die Abmessungen $a = 1206,9(3)$ pm, $b = 1268,0(3)$ pm, $c = 1364,3(3)$ pm, $\alpha = 66,15(2)^\circ$, $\beta =$

83,98(2)°, $\gamma = 67,40(2)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $1759,8(7) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die Verbindung kristallisiert in Form von farblosen Plättchen. Zwei THF-Moleküle sind so fehlgeordnet, dass eine Orientierung eine H-Brücke O-H...O ausbildet, und eine Anordnung nicht an einer Brücke beteiligt sind. In **7** wird die Asteran-Struktur des Anions von **6** zwei Einheiten Me_2InOH überbrückt, somit bleibt die angenäherte C_{2h} -Symmetrie erhalten.



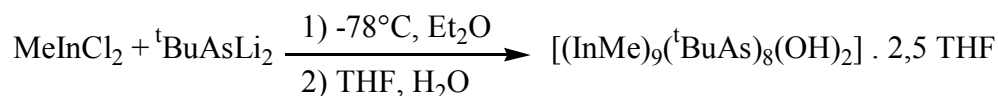
Abbildungen 19a, 19b: Molekülstruktur von **7**. (30% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide bei 19a; 40% Wahrscheinlichkeit bei 19b). Das In-O-As-Gerüst ist ca. 90° gegenüber Abb. 19a entlang der Längsachse gedreht.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in 7					
In1-As1	261,3(2)	As1-In1-As3	109,51(7)	O1a-In4-C42	103,6(7)
In1-As3	266,9(2)	As1-In1-C1	113,5(6)	In1-As1-In2	119,50(7)
In1-C1	217(2)	As1-In1-As2a	106,45(7)	In1-As1-In4	104,85(7)
In1-As2a	264,8(2)	As3-In1-C1	117,5(6)	In1-As1-C5	08,4(5)
In2-As1	261,8(2)	As3-In1-As2a	88,79(7)	In2-As1-In4	106,56(8)
In2-As2	266,9(2)	As2a-In1-C1	118,3(6)	In2-As1-C5	108,3(5)
In2-C2	213(2)	As1-In2-As2	109,86(7)	In4-As1-C5	108,7(5)
In2-As3a	264,6(2)	As1-In2-C2	114,0(5)	In2-As2-In3	122,39(7)
In3-As2	260,2(2)	As1-In2-As3a	105,76(7)	In2-As2-In3	122,39(7)
In3-As3	261,0(2)	As2-In2-C2	117,4(5)	In2-As2-C6	11,5(5)
In3-O1	228,5(9)	As2-In2-As3a	88,83(7)	In2-As2-In1a	90,77(7)
In3-C3	218(2)	As3a-In2-C2	119,1(6)	In3-As2-C6	107,0(6)
In4-As1	263,2(2)	As2-In3-As3	107,70(7)	In3-As2-In1a	110,98(8)
In4-C41	222(1)	As2-In3-O1	103,7(3)	In1a-As2-C6	113,7(6)
In4-C42	213(2)	As2-In3-C3	120,4(7)	In1As3-In3	122,72(8)
In4-O1a	227,6(8)	As3-In3-O1	102,1(3)	In1-As3-C7	110,4(5)
As1-C5	203(1)	As3-In3-C3	119,1(6)	In1-As3-In2a	90,82(7)
As2-C6	201(1)	O1-In3-C3	100,5(6)	In3-As3-C7	107,7(5)
As3-C7	202(2)	As1-In4-C41	108,1(4)	In3-As3-In2a	111,63(7)
		As1-In4-C42	115,7(7)	In2a-As3-C7	112,9(5)
		As1-In4-O1a	97,8(2)	In3-O1-In4a	134,2(5)
		C41-In4-C42	124,7(8)		
		O1a-In4-C41	102,1(5)		



Schema 1: Strukturverwandschaft der Heteroprismen-Gerüste mit dem wurzit-Gerüste **(a)** sowie des Adamantan-Gerüsts mit dem Zinkblende-Gerüst **(b)**.

2.4.1. [(InMe)₉(^tBuAs)₈(OH)₂]₂·2,5THF (**8**)



Ein weiteres Produkt, das auf dieselbe Weise wie Produkt **7** gewonnen werden konnte, ist das [(InMe)₉(^tBuAs)₈(OH)₂]₂·2,5THF (**8**), das bei der Reaktion einer äquimolaren Mischung von MeInCl₂ und ^tBuAsLi₂ entsteht. Auch hier konnte einkristallines Material erst nach Zusatz von etwas ungetrocknetem THF erhalten werden. Nach der Struktur von **8** (Abb. 21) gibt es neun MeIn-Einheiten, die sich zu sechs chemisch verschiedenen Gruppen zusammenfassen lassen. Die entsprechenden Signale für die Methylgruppen werden im ¹H-NMR-Spektrum bei -0,14, -0,12, 0,02, 0,05, 0,10 und 0,12 ppm gefunden. In ähnlicher Weise werden die acht ^tBuAs-Gruppen zu sechs chemisch verschiedenen Gruppen zusammengefasst, was die sechs verschiedenen ¹H-NMR-Signale bei 1,42, 1,49, 1,50, 1,53, 1,59 und 1,64 ppm bedingt. Die Signale von Protonen der CH₂CH₂O- und CH₂CH₂O-Einheiten der acht THF-Moleküle liegen bei 1,78 und 3,58 ppm. In ¹³C-NMR-Spektrum liegen die Signale der MeIn-Gruppen bei -2,7, -2,4, -2,2, -0,7 und 0,0 ppm. Die sechs geometrisch verschiedenen ^tBu-Gruppen verursachen sechs Signalsätze für die Methyl-C-Atome (36,0, 36,2, 36,3, 36,9, 37,2, 37,3 ppm) und zentralen C-Atome (38,1, 38,5, 38,6, 38,9, 39,0, 39,1 ppm). Die Kohlenstoffatome von THF-Molekülen (CH₂CH₂O, CH₂CH₂O) zeigen Resonanzen bei 26,3 und 67,8 ppm. Im IR-Spektrum von **8** wird die OH-Valenzschwingung bei 3566 cm⁻¹ gefunden. Die In-C-Valenzschwingungen verursachen zwei Banden bei 482 (br) und 463 cm⁻¹, während die In-As-Schwingungen bei 325, 302, 280 und 226 cm⁻¹ beobachtet werden. Entsprechende Emissionen im RE-Spektrum sind 482 cm⁻¹ (νInC), 524 cm⁻¹ (νInO), 297, 275, 202 cm⁻¹ (νInAs_{Gerüst}).

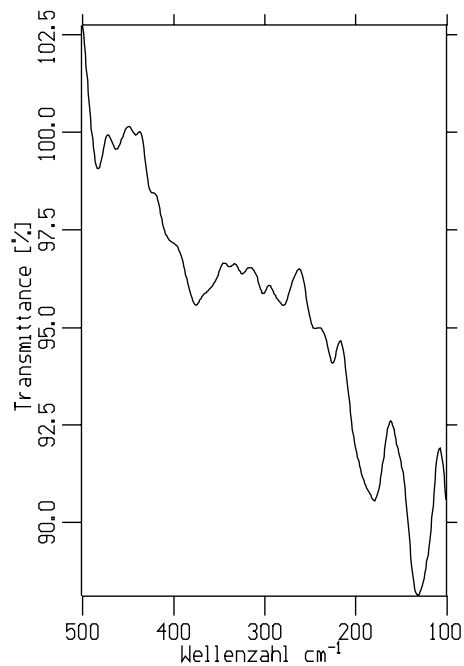
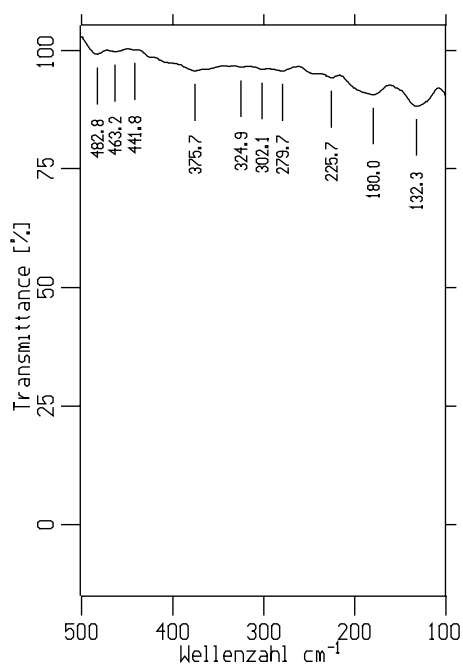
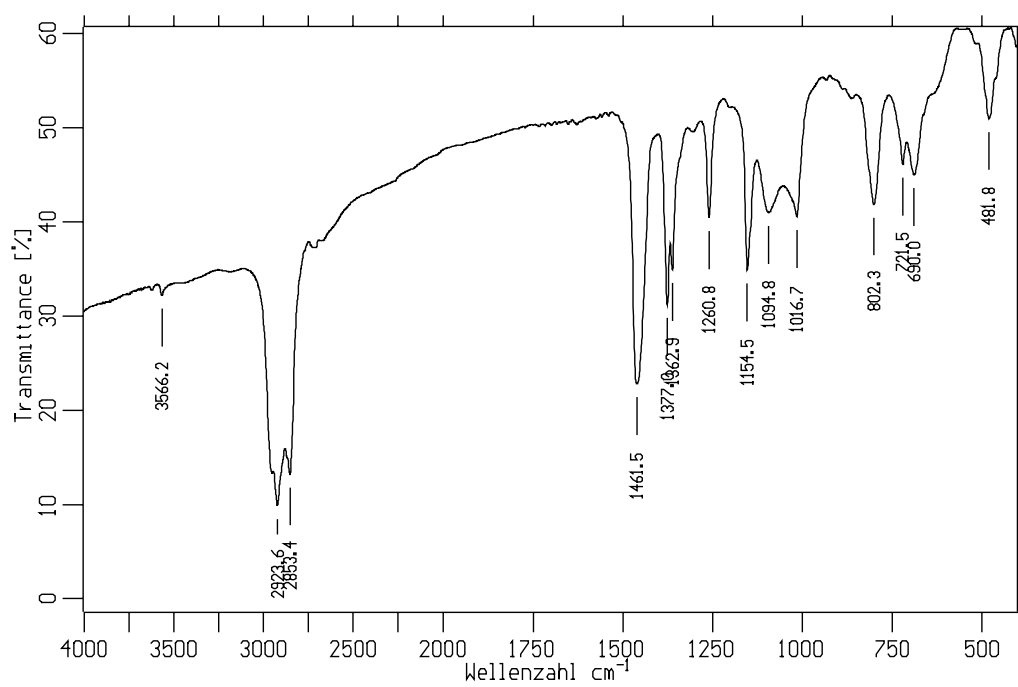


Abbildung 20: IR-Spektrum von **8**.

2.4.2. Kristallstruktur von **8** (*B. Neumüller*)

Die Verbindung **8** kristallisiert in kleinen gelben Plättchen monoklin in der Raumgruppe C2/c. Die Parameter der Elementarzelle sind $a = 6020,7(5)$ pm, $b = 1348,3(1)$ pm, $c = 2132,5(2)$ pm, $\beta = 94,95(1)^\circ$, und $V = 17246(3) \cdot 10^6$ pm³ zwei THF-Liganden sind über H-Brücken an die OH-Funktionen gebunden. Davon ist ein THF-Molekül fehlgeordnet. Zwei weitere fehlgeordnete THF-Moleküle sind in das Gitter eingelagert. Der In-As-O-Käfig von **8** hat trotz der Inkorporation der beiden OH-Gruppen ein typisches Strukturelement der 13/15 Chemie behalten, den Ausschnitt aus der Wurtzit-Struktur, der auch der Asteran-Struktur von **6** und **7** zugrunde liegt. Überkappt wird in **8** ein gewellter Sechsring von einer ^tBuAs-Einheit, so dass hier ein Fragment eines Heterocubans resultiert.

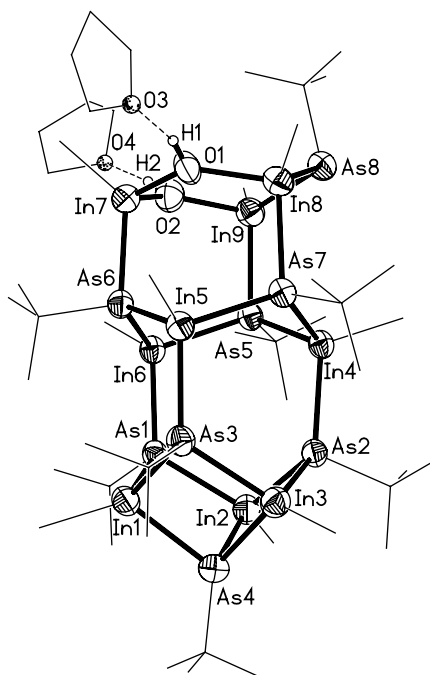


Abbildung 21: Molekülstruktur von **8**.
(Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit; ohne freie THF-Moleküle).

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in **8**

In1-As1	267,6(2)	In4-C4	216(2)	In8-O1	18(1)
In1-As3	266,3(2)	In5-As3	264,7(2)	In8-C8	217(2)
In1-As4	266,2(2)	In5-As6	265,6(2)	In9-As5	266,2(2)
In1-C1	215(2)	In5-As7	263,0(2)	In9-As8	259,0(2)
In2-As1	266,9(2)	In5-C5	217(2)	In9-O2	218(1)
In2-As2	265,6(2)	In6-As1	265,8(2)	In9-C9	222(2)
In2-As4	267,5(2)	In6-As5	263,9(2)	As1-C10	202(2)
In2-C2	217(2)	In6-As6	264,3(2)	As2-C20	204(2)
In3-As2	266,3(2)	In6-C6	217(2)	As3-C30	203(2)
In3-As3	266,3(2)	In7-As6	259,2(2)	As4-C40	199(2)
In3-As4	267,1(3)	In7-O1	208,4(3)	As5-C50	203(2)
In3-C3	219(3)	In7-O2	207(1)	As6-C60	200(2)
In4-As2	267,3(2)	In7-C7	212(2)	As7-C70	206(2)
In4-As5	264,6(2)	In8-As7	266,5(2)	As8-C80	207(2)
In4-As7	263,4(2)	In8-As8	258,5(2)		

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungswinkeln (°) in **8**

As1-In1-As3	104,90(7)	As6-In6-C6	109,9(5)	In3-As3-C30	106,6(5)
As1-In1-As4	89,00(7)	As6-In7-O1	104,5(3)	In5-As3-C30	108,4(5)
As1-In1-C1	122,0(7)	As6-In7-O2	103,8(4)	In1-As4-In2	90,63(7)
As3-In1-As4	89,60(7)	As6-In7-C7	128,0(7)	In1-As4-In3	90,00(8)
As3-In1-C1	118,5(7)	O-In7-O2	97,7(5)	In1-As4-C40	121,1(7)
As4-In1-C1	125,4(7)	O1-In7-C7	109,9(8)	In2-As4-In3	90,34(7)
As1-In2-As2	103,82(7)	O2-In7-C7	108,8(8)	In2-As4-C40	125,5(7)
As1-In2-As4	88,86(7)	As7-In8-As8	107,88(7)	In3-As4C40	128,3(7)
As1-In2-C2	121,1(6)	As7-In8-O1	100,9(3)	In4-As5-In6	115,43(7)
As2-In2-As4	89,05(7)	As7-In8-C8	114,2(6)	In4-As5-In9	108,55(7)
As2-In2-C2	120,9(6)	As8-In8-O1	110,6(3)	In4-As5-C50	109,6(5)
As4-In2-C2	125,1(6)	As8-In8-C8	122,3(6)	In6-As5-In9	109,13(7)
As2-In3-As3	103,62(7)	O1-In8-C8	98,4(7)	In6-As5-C50	109,3(5)
As2-In3-As4	89,01(7)	As5-In9-As8	110,95(7)	In9-As5-C50	104,3(5)
As2-In3-C3	121,7(7)	As5-In9-O2	98,5(3)	In5-As6-In6	117,67(7)
As3-In3-As4	89,42(7)	As5-In9-C9	114,2(5)	In5-As6-In7	107,09(7)
As3-In3-C3	119,8(7)	As8-In9-O2	111,8(4)	In5-As6-C60	110,8(5)
As4-In3-C3	125,5(7)	As8-In9-C9	119,1(5)	In6-As6-In7	106,28(7)
As2-In4-As5	109,35(7)	O2-In9-C9	99,7(6)	In6-As6-C60	110,9(5)
As2-In4-As7	107,80(7)	In1-As1-In2	90,46(7)	In7-As6-C60	102,8(5)
As2-In4-C4	112,9(5)	In1-As1-In6	121,59(8)	In4-As7-In5	116,13(7)
As5-In4-As7	101,72(7)	In1-As1C10	107,4(5)	In4-As7-In8	111,63(7)
As5-In4-C4	112,8(5)	In2-As1-In6	122,29(7)	In4-As7-C70	108,2(5)

As7-In4-C4	111,6(5)	In2-As1-C10	106,5(5)	In5-As7-In8	107,69(7)
As3-In3-As6	105,84(7)	In6-As1-C10	106,8(5)	In5-As7-C70	107,9(5)
As3-In5-As7	108,43(7)	In2-As2-In3	90,93(6)	In8-As7-C70	104,5(5)
As3-In5-C5	116,9(6)	In2-As2-In4	120,50(8)	In8-As8-In9	98,98(8)
As6-In5-As7	102,27(6)	In2-As2-C20	106,0(6)	In8-As8-C80	102,0(6)
As5-In5-C5	111,5(6)	In3-As2-In4	122,41(8)	In9-As8-C80	100,5(6)
As7-In5-C5	110,7(5)	In3-As2-C20	106,0(5)	In7-O1-In8	135,3(6)
As1-In6-As5	107,91(7)	In4-As2-C20	108,7(5)	In7-O2-In9	135,7(7)
As1-In6-As6	104,87(7)	In1-As3-In3	90,15(7)		
As1-In6-C6	118,7(5)	In1-As3-In5	120,87(8)		
As5-In6-As6	102,90(7)	In1-As3-C30	106,3(6)		
As5-In6-C6	111,3(5)	In3-As3-In5	122,40(7)		

2.5. Vergleich der Kristallstrukturen von In-As-Gerüstverbindungen (5 - 8)

Die In-As-Bindungslängen variieren in **5 - 8** vor allem mit der Anzahl und dem sterischen Anspruch der elektronegativen Liganden an den In-Atomen. Die Koordinationszahl (KZ) spielt nur eine untergeordnete, da genau an den In-Atomen mit einer von vier abweichenden KZ elektronegative Heteroatome gehäuft auftreten. In $[(\text{ClInMes})_4(\text{InCl})_2(\text{As}^t\text{Bu})_4]$ [40] werden an In2 (KZ 4) 263 pm für die In-As-Abstände gefunden, während der Wert für In1 (KZ 5, trigonale Bipyramide) 259,3(2) pm beträgt. Ein guter Vergleich lässt das Käfiganion $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[(\text{InCl}_2)_2(\text{InCl})_4(\text{As}^t\text{Bu})_4]$ zu, wobei ein Mittelwert von 263 pm gemessen wurde [38]. In-As-Vierringmoleküle haben üblicherweise etwas längere In-As-

Abstände. Die typischen Werte liegen, abhängig von den Substituenten, bei 267-271 pm, so im $[(\text{PhCH}_2)_2\text{InAs}^t\text{Bu}]_2$ [39] und im $[\text{Me}_2\text{InAsMe}_2]_2$ [43]. Etwas kürzer werden die Abstände in den Vierring-Verbindungen, wenn das Indium mit Halogenatomen substituiert ist, so im $[\text{Cl}_2\text{InAs}^t\text{Bu}_2]_2$ mit 265,2(1) pm [38]. Der Abstand In1-Cl1 ist mit 241,8(6) pm aufgrund des terminalen Charakters von Cl1 naturgemäß der kürzeste. Das μ_2 -verbrückende Cl-Atom bildet Bindungslängen von 279,2(5) und 254,9(6) pm aus. Der größte Winkel an In1 beträgt $175,0(2)^\circ$ (Cl2-In1-Cl2a). Schwieriger zu erklären sind die Verhältnisse in **5**. Obwohl In1 KZ vier hat und dabei an vier elektronegative Atome gebunden ist, liegt eine Bindungslänge von 264,90(7) pm vor, während In2, das KZ fünf hat, eine mittlere In-As-Bindungslänge von 262 pm aufweist. Eine Erklärung wäre die Anhäufung von ^tBu -Gruppen in der direkten Umgebung von In1 durch drei symmetrieäquivalente $^t\text{BuAs}$ -Liganden. Die beiden apicalen Positionen der trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre von In2 werden von den μ_2 -verbrückende Cl-Liganden besetzt, was zu einem mittleren In-Cl-Abstand von 278 pm führt (Cl2-In2-Cl2d $174,63(9)^\circ$). Deutlich kürzer ist der terminale In1-Cl1-Abstand mit 242,3(3) pm. Die Benzyl-Gruppe an In2 besetzt eine der äquatorialen Positionen.

In **6** haben alle In-Atome KZ vier, die mittleren In-As-Bindungslänge beträgt 264 pm. Eine geringe Variation wird in **7** beobachtet. In1 und In2 sind an In-As-Abständen von 264 pm beteiligt, während In3 und In4 Hydroxylgruppen in ihrer Koordinationssphäre haben, so dass hier 261 (In3-As) und 263,2(2) pm gefunden werden. Die In-O-Bindungslängen sind mit 228,5(9) (In3-O1) und 227,6(8) pm (In4-O1a) relativ lang, wenn mit dem kürzlich von uns publizierten $[\text{In}_5\text{I}_6(\text{OH})_8(\text{TMEDA})_4] \cdot 2,5\text{Toluol}$ verglichen wird [42]. Dort sind die Werte um ca. 10 pm kleiner, obwohl die In-Atome KZ sechs haben. Allerdings sind die In-Atome nur an elektronegative Heteroatome gebunden. Keinen besseren Vergleichswert liefert die metallorganische Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}(^n\text{Pr})\text{InOH}]_3$ [44]; auch hier werden

216 pm gemessen. Die Käfigstruktur in **7** erzwingt einen großen In-O-In-Winkel von $134,2(5)^\circ$. Deutlich kürzer und sehr gut vergleichbar mit den erwähnten literaturbekannten sind die μ_2 -verbrückenden OH-Funktionen in **8**, für die 215 pm gefunden wurde. Die In-O-In-Winkel von $135,3(6)^\circ$ und $135,7(7)^\circ$ entsprechen sehr gut dem Wert in **7**. Da In7 an zwei Hydroxyl Gruppen gebunden ist, wird die Bindung In7-As6 auf 259,2(2) pm verkürzt, ähnliches wird bei In8 und In9 mit 263 pm beobachtet. Die übrigen In-As-Bindungslängen sind mit 266 pm in Bereich der Erwartung. In **7** und in **8** sind an die OH-Gruppen THF-Moleküle über Wasserstoffbrücken gebunden. Die O \cdots O-Kontakte betragen 288(3) (O1 \cdots O2), 279(3) (O1 \cdots O3) und 283(3) pm (O2 \cdots O4).

3. Reaktionen von Me_3M ($\text{M} = \text{In}, \text{Ga}$) mit Mono- und Diphenylacetonitril

Es zeigte sich im Laufe der bisherigen Untersuchungen, dass ein allgemeines Schema der Reaktionsfähigkeit von C-H-aciden Nitrilen in Gegenwart von Trimethylmetallenen noch nicht abgeleitet werden konnte. Jedoch ist für den speziellen Fall einer Serie von phenylsubstituierten Acetonitrilen ein solches Schema zumindest erkennbar. Dazu zeigte es sich, dass sich der vermutete Effekt der Steigerung der Basizität von Methylgruppen durch Metallatbildung mit Halogenid-Ionen (vorzugsweise Fluorid-Ionen) nachweisen ließ. Beispielsweise wird bei der Reaktion von InMe_3 mit CH_3CN langsame Gasentwicklung beobachtet (CH_4), die sich durch Zusatz von CsF deutlich steigern lässt. Diese nachgewiesene metallzentrierte katalytische Trimerisierung von Acetonitril führt in mittlerer bis guter Ausbeute zu den Metalladiazinen $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [45-47]. Unter den zuerst erwähnten Bedingungen bildet sich ein gelbes Pulver, das nach spektroskopischen Untersuchung aus eine Reihe von Verbindungen besteht, die sich bisher nicht auftrennen ließen. Nur bei Zusatz von CsF findet in einer deutlich rascheren Reaktion die Oligomerisierung zum gewünschten Produkt (Abb.22) statt.

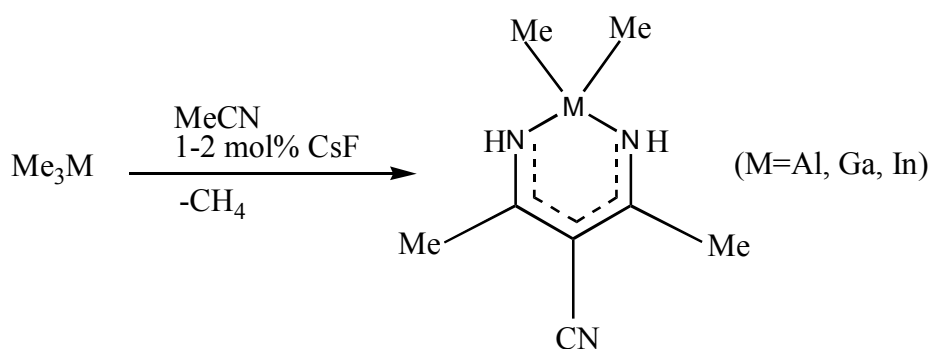
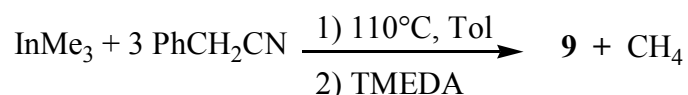


Abbildung 22: Trimerisierung von CH_3CN im Gegenwart von Me_3M

Da das organische Gerüst in Metalladiazin auf ein Derivat des Acetylacetonats zurückgeführt werden kann, ist es nicht ungewöhnlich, dass vergleichbare Heterocyclen als Liganden von Interesse sind. Das reicht von Übergangsmetall-organischen Vertretern wie dem $[\text{Cp}_2\text{Ti}\{\text{HNC}(\text{R})\text{CHC}(\text{R})\text{N}\}]$ bis zu Beispielen aus der Hauptgruppenchemie [48, 49]. In diese Phase soll das Prinzip der metallzentrierten Cyclisierung von Acetonitril auf andere Dreifachbindungssysteme ausgedehnt werden. Es soll überprüft werden, welche Oligomere bzw. Metallaheterocyclen dabei aufgebaut werden. Dazu soll das Potential der bereits erhaltenen Metallaheterocyclen bezüglich Derivatisierung und der Substitution der Metallfragmente ausgeschöpft werden. Einige Nitrile von denen wir uns bezüglich der leichten Abstraktion eines Protons unter den gezeigten Bedingungen sehr viel versprochen, ließen diese zwar aufgrund der Gasentwicklung erkennen, doch war ein einheitlich Produkt bisher noch nicht isolierbar, so z.B. beim Malonsäuredinitril.

Im Gegensatz dazu gelang es PhCH_2CN und Ph_2CHCN , also die beiden phenylsubstituierten Derivate des Acetonitrils einer gezielten Reaktion zu unterwerfen. Wird im ersten Fall InMe_3 mit drei Äquivalenten Benzylnitril versetzt, so kommt es unter Abspaltung eines Moleküls Methan zur gewünschten Trimerisierung. Hier muß allerdings ein anderes Gerüst als das obengenannten gebildete aufgebaut werden, da nur zwei Protonen pro Nitril für eine Abstraktion bzw. H-Verschiebung zur Verfügung stehen.

3.1.1. 2-Amino-N-[$\text{Me}_2\text{In}(\text{TMEDA})$]-4-amino-3,5-diphenyl-6-benzyl-pyridin (9)



Wird InMe_3 mit Benzylnitril im Verhältnis 1:3 versetzt, erhält man das Produkt **9** (Abb. 23).

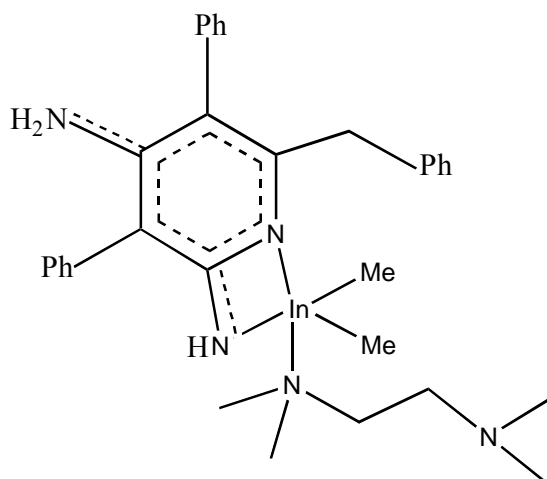


Abbildung 23: *N*-metalliertes 2,4-Diamino-Pyridin **9**.

Das gezeigte Produkt **9** lässt erkennen, dass bis auf die Protonen einer CH_2Ph -Funktion alle vormals benzylichen Protonen entweder als Methan eliminiert wurden (ein Proton) oder einer H-Verschiebung auf die neugebildeten Aminogruppen unterworfen wurden (drei Protonen). **9** kann als substituiertes, *N*-metalliertes 2,4-Diamino-pyridin bezeichnet werden. Leider konnten aber in dieser Reaktion NMR-spektroskopisch nur die Edukte und das Produkt nachgewiesen werden, so dass wir bis dahin über den Mechanismus dieser Trimerisierungen nur spekulieren konnten.

Im ^1H -NMR-Spektrum sieht man ein Singulett bei 0.01 ppm für die In-gebundenen Methylgruppen, und im Bereich 6,93 bis 7,37 ppm ist Multiplett für alle Phenyl-Protonen zu finden. Zwei Signale bei 4,40 und 5,71 ppm werden den NH- und NH_2 - Protonen zugeordnet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man bei 0,69 ppm das Signal für $\text{In}(\text{CH}_3)_2$, und bei 42,5 ppm liegt das Signal des benzyliche Kohlenstoffatoms (CH_2Ph). Im Bereich 125,9 - 138,5 bzw. 141,9 - 238,2 ppm sind alle Signale von Kohlenstoffatome der Phenylringe bzw. des Pyridinrings zu finden.

Im IR-Spektrum sind bei 3478 und 3438 cm^{-1} zwei Banden für die asymmetrische- und die symmetrische-Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe zu finden. Die NH- Valenzschwingung wird bei 3384 cm^{-1} detektiert. Für N=C- Valenzschwingungen

findet man die Bande bei 1621 und bei 1602 cm^{-1} . Die beiden Banden bei 451 und 400 cm^{-1} ordnen wir In-N-Valenzschwingungen zu. Das EI-MS zeigt das massenreichste Fragment bei $m/z = 351$ für $(\text{M-TMEDA-InMe}_2\text{-C}_7\text{H}_7)^+$.

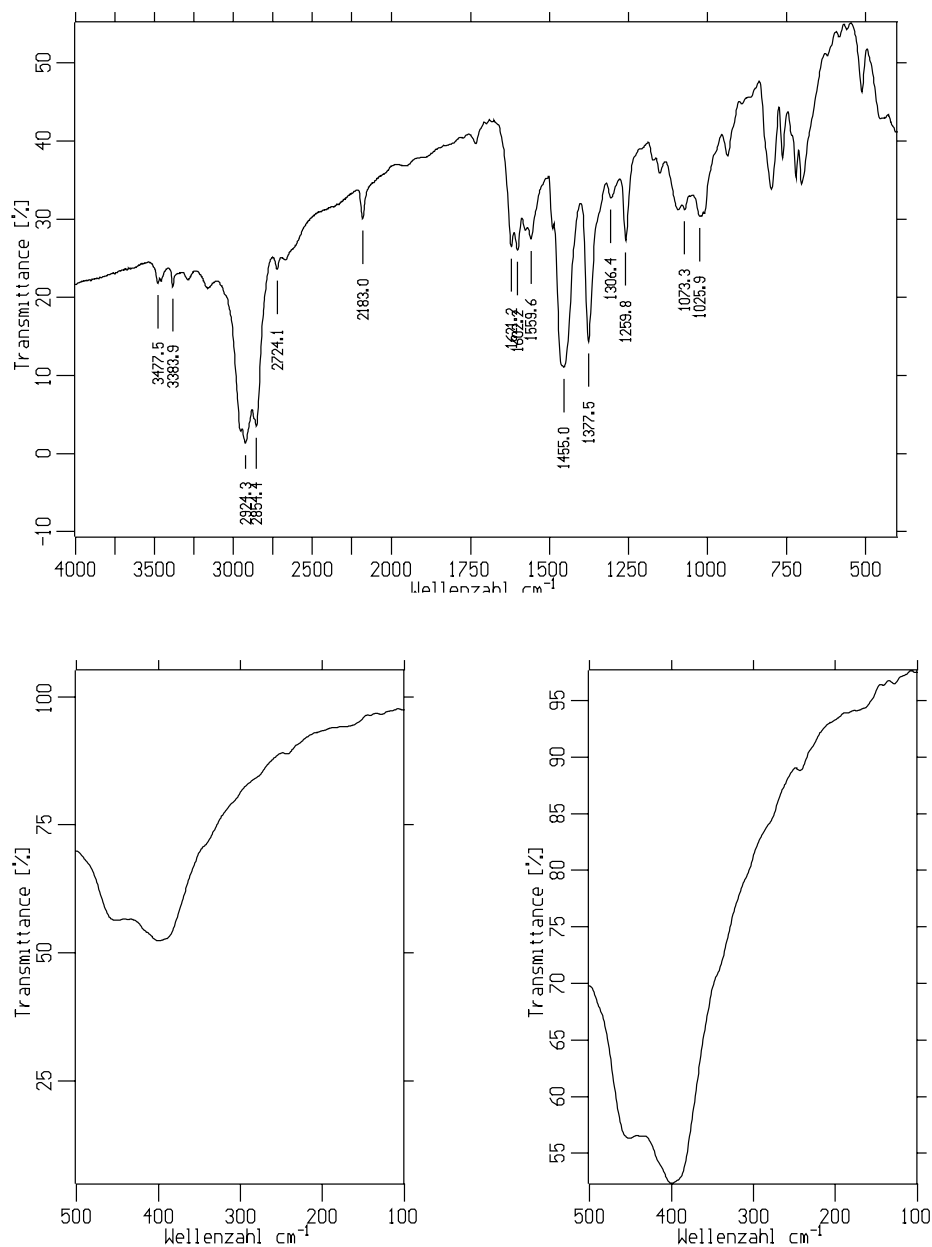


Abbildung 24: IR-Spektren von 9.

3.1.2. Kristallstruktur von **9** (B. Neumüller)

9 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Zellparameter betragen $a = 1106,5(1)$ pm, $b = 1278,6(2)$ pm, $c = 1435,6(2)$ pm, $\alpha = 65,98(1)^\circ$, $\beta = 81,43(1)^\circ$, $\gamma = 77,94(1)^\circ$ und $V = 1809,6(4) \cdot 10^6$ pm³. Die Titelverbindung **9** kristallisiert mit einem Molekül Toluol. Aus den Abstandsparametern ist sehr gut die Delokalisierung der π -Elektronen über den Pyridinkern und die Aminogruppen zu entnehmen. Das heißt, der zentrale Sechsring ist planar und die Winkelsummen an N1, N2 und N3 betragen 360°. Die Protonen H1, H2 und H3 bilden schwache H-Brücken mit den Elektronenwolken von zwei Phenylringen. Die Einbeziehung der exocyclischen N-C-Bindungen in das delokalisierte π -Elektronensystem in **9** bedingt eine Verkürzung dieser Bindungslängen. Daher wurde für N1-C1 134,2(4) pm gefunden, bei N2-C3 137,5(4) pm. Die Koordinationssphäre um das Atom In1 ist verzerrt trigonalbipyramidal. Zwei Bindungen, In1-N3 und In1-N4, mit Bindungslängen 243,9(3) und 252,3(3) pm besetzen die axialen Positionen. Die Bindungslängen In1-N1, In1-C7 und In1-C8 betragen 218,0(3), 216,0(5) und 214,8(4) pm; die beteiligten Ligandenatome besetzen die äquatorialen Positionen. Diese Unterschiede zwischen M-N-Bindungslängen in einem Vierring MN₂C (M= In, Ga), bei dem M KZ 5 besitzt, wird durch die Vergleichverbindungen in Tabelle 13 bestätigt.

Tabelle 13: Große (achsiale Position) und kleine (äquatoriale Position) M-N-Bindungslängen (pm) von ausgewählten Verbindungen.

Verbindung	M (KZ 5)	achsial	äquatorial	Lit.
[MeM(C ₆ H ₅ CH ₂ NC ₅ H ₄) ₂]	Ga	221,6(3)	193,3(3)	[50]
[MeM(C ₆ H ₅ CH ₂ NC ₅ H ₄) ₂]	In	234,9(3)	214,6(2)	[50]
[MeNC(CH) ₄ N] ₂	In	235,4(6)	214,5(6)	[51]
[(InEt ₂) ₄ (di-2-pyridylamido) ₂ (μ_4 -O)]	In	254,6(5)	229,9(6)	[52]
[C ₆ H ₁₁ NC(CMe ₃)NC ₆ H ₁₁] ₂	In	223,6(3)	219,8(3)	[53]

Bei der Bindung In1-N4 handelt es sich um eine schwache Donor-Akzeptor-Bindung. Die bisher bekannte In-N-Bindung beträgt die längste 278(2) pm, wobei das In-Atom dort KZ 4 hat [55]. Die In-C(Methyl) Bindungslängen (Mittelwert 215 pm) sind ähnlich zu den berichteten Daten für In-Komplexe mit KZ 5 [50, 54].

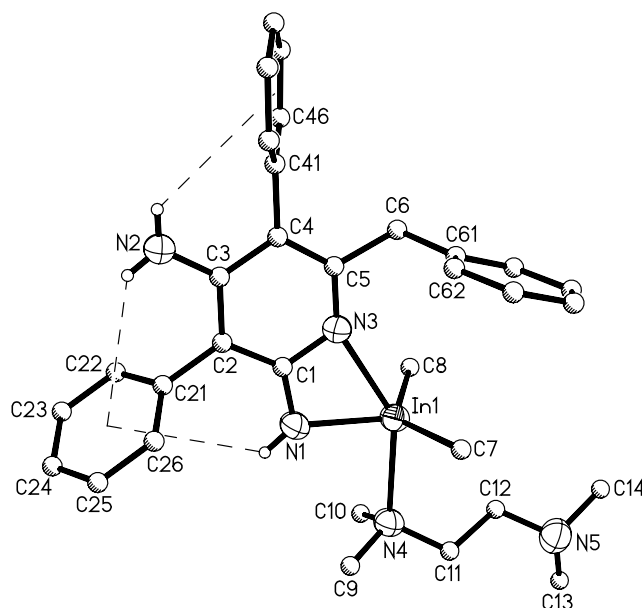


Abbildung 25: Molekülstruktur von **9**.

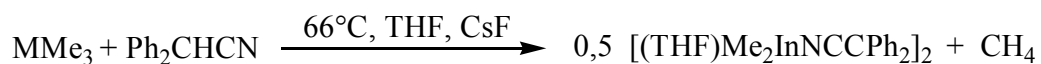
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in **9**

In1-C7	216,0(5)	C1-N3	137,0(4)	C5-C6	151,7(5)
In1-C8	214,8(4)	C2-C3	140,1(4)	C5-N3	134,9(4)
In1-N1	218,0(3)	C2-C21	148,9(5)	C6-C61	150,9(5)
In1-N3	243,9(3)	C3-C4	142,6(4)	N1-H1	85,(4)
In1-N4	252,3(3)	C3-N2	137,5(4)	N2-H1	82,(5)
C1-C2	141,2(5)	C4-C5	137,8(5)	N2-H2	83,(5)
C1-N1	134,2(4)	C4-C41	150,2(4)		

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungswinkel (°) in **9**

N1-In1-N3	57,72(9)	H2-N2-H3	121,(5)	C5-C4-C41	122,1(3)
N1-In1-N4	90,01(9)	In1-N3-C1	89,2(2)	N3-C5-C4	123,0(3)
N1-In1-C7	112,6(6)	In1-N3-C5	150,7(2)	N3-C5-C6	113,8(3)
N1-In1-C8	114,5(2)	C1-N3-C5	119,9(3)	C4-C5-C6	123,2(3)
N3-In1-N4	147,37(9)	N1-C1-N3	111,4(3)	C5-C6-C61	113,8(3)
N3-In1-C7	102,2(1)	N1-C1-C2	127,6(3)	C5-C6-H61	108,84(0)
N3-In1-C8	93,1(1)	N3-C1-C2	121,0(3)	C5-C6-H62	108,83(0)
N4-In1-C7	94,4(1)	C1-C2-C3	118,1(3)	C61-C6-H61	108,76(0)
N4-In1-C8	96,8(2)	C1-C2-C21	119,9(3)	C61-C6-H62	108,76(0)
C7-In1-C8	131,5(2)	C3-C2-C21	122,1(3)	C2-C21-C22	120,5(3)
In1-N1-C1	101,7(2)	N2-C3-C2	120,2(3)	C2-C21-C26	120,9(3)
In1-N1-H1	138,(3)	N2-C3-C43	119,5(3)	C4-C41-C42	120,4(3)
C1-N1-H1	120,(3)	C2-C3-C4	120,2(3)	C4-C41-C46	121,0(3)
C3-N2-H2	116,(4)	C3-C4-C5	117,7(3)	C6-C61-C62	120,9(3)
C3-N2-H3	121,(4)	C3-C4-C41	120,2(3)	C6-C61-C66	120,7(3)

3.2.1. [(THF)Me₂InNCCPh₂]₂ (**10**)



Einen Einblick in den Reaktionsmechanismus der Nitril-Oligomerisierung gibt nach unserer Meinung die Reaktion von Ph₂CHCN mit InMe₃ unter den gleichen Bedingungen wie die vorherigen Reaktion zu **9**, denn hier bleibt die Umsetzung bei der Bildung

eines metallsubstituierten Ketenimins **10** stehen. Deutlich beschleunigt wird die Reaktion nach NMR-Studien durch Zusatz von CsF. Auch mit GaMe₃ ist die gezeigte Umsetzung möglich, doch verläuft sie trotz CsF-Zugabe deutlich langsamer und erreicht bei ca. 50% Umsatz das Gleichgewicht (**10a**; geschlossenes Rohr). Eine Möglichkeit in beiden Fällen auf andere Weise zum Ziel zu kommen, wäre eine Lithiierung von Ph₂CHCN und nachfolgender Metathesereaktion mit Me₂GaCl oder Me₂InCl. Die entsprechende Lithiierung ist möglich, wie wir aus NMR-Studien inzwischen wissen. Das schließt sich nahtlos an Lithiierungen und Strukturuntersuchungen an, die am PhCH₂CN von G. Boche et al. durchgeführt wurden [56]. Den Ketenimin-Charakter erkennt man sofort in den NMR- und Schwingungsspektren von **10**. Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die spektroskopischen Ergebnisse.

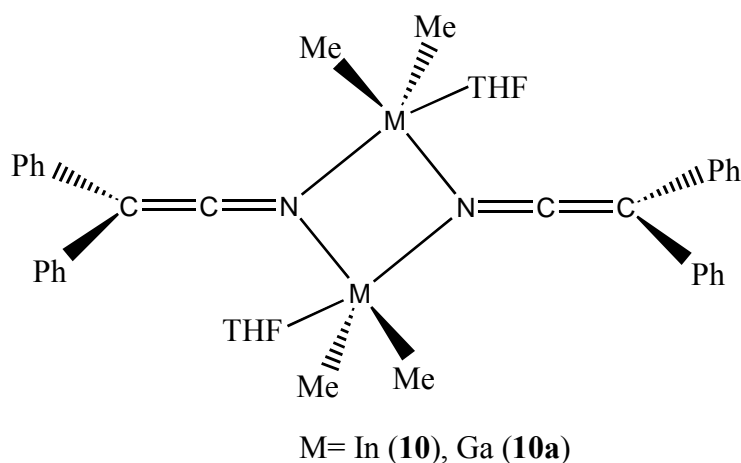


Abbildung 26: Schematische Darstellung von **10** und **10a**,
(ohne THF).

Im ¹H-NMR-Spektrum findet man das Signal der In(CH₃)₂-Protonen bei –0,48 ppm. Sehr gute Sonden sind die ¹³C-NMR-Spektren und die Schwingungsspektren. Das stickstoffgebundene Kohlenstoffatom der Sequenz CCN zeigt ein Signal bei 141,2 ppm, während für das C-Endatom der Sequenz eine Resonanz bei 55,0 ppm zu beobachten ist.

Charakteristisch für ein Ketenimin [57] ist die starke Absorption bei 2167 cm^{-1} im IR-Spektrum (ν_{as} -Gegentakt), das ein Gegenstück in der intensiven Emission bei 2166 cm^{-1} im Raman-Spektrum (ν_{as} -Gleichtakt) hat.

Wir glauben, dass ein solches Ketenimin im unseren Oligomerisierungsreaktion immer das erste Zwischenprodukt darstellt und sich daran der nucleophile Angriff an das nächste Nitrilmolekül anschließt. Das wird unterstützt durch die Existenz des lithiierten Ketenimins, das aus der Reaktion von PhCH_2CN mit $^n\text{BuLi}$ stammt und neuesten Untersuchungen zur Lithiierung von CH_3CN [58].

3.2.2. Kristallstruktur von **10** (*B. Neumüller*)

Die Titelverbindung **10** kristallisiert in Form von farblosen Platten in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Zellparameter betragen $a = 1028,8(1)\text{ pm}$, $b = 1297,3(2)\text{ pm}$, $c = 1510,5(2)\text{ pm}$, $\alpha = 75,30(1)^\circ$, $\beta = 73,56(1)^\circ$, $\gamma = 83,82(1)^\circ$ und $V = 1868,9(4) \cdot 10^6\text{ pm}^3$. Es werden zwei unabhängige, zentrosymmetrische und damit planare Vierringe beobachtet. Die Methylgruppen am In-Atom besetzen die äquatorialen Positionen. Die Auswertung der in Tabelle 15 gegebenen interatomaren Abstände bestätigt, dass $[\text{Me}_2\text{In}-\text{N}=\text{C}=\text{CPh}_2]$ aus dimeren Molekülen aufgebaut ist (Abb.27). Das Molekülgerüst ist ein streng planarer $(\text{InN})_2$ -Ring mit In-N-Abständen, die innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind. Die gefundenen In-N-Abstände sind nur geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien. Sehr ähnliche In-N-Bindungslänge hat das Dimethylaminodimethyindium ($223(1)$, $225(1)\text{ pm}$) [59]. Typischerweise liegt der große Ringinnenwinkel am N-Atom (In-N-In, $106,1(1)^\circ$) und der kleine am Indiumatom (N-In-N, $73,9(1)^\circ$) (Tab. 16). Im Azid $[\text{Me}_2\text{In}(\mu\text{-N}_3)]_2$ betragen diese Winkeln $106,2(2)^\circ$ bzw. $73,8(2)^\circ$ [60].

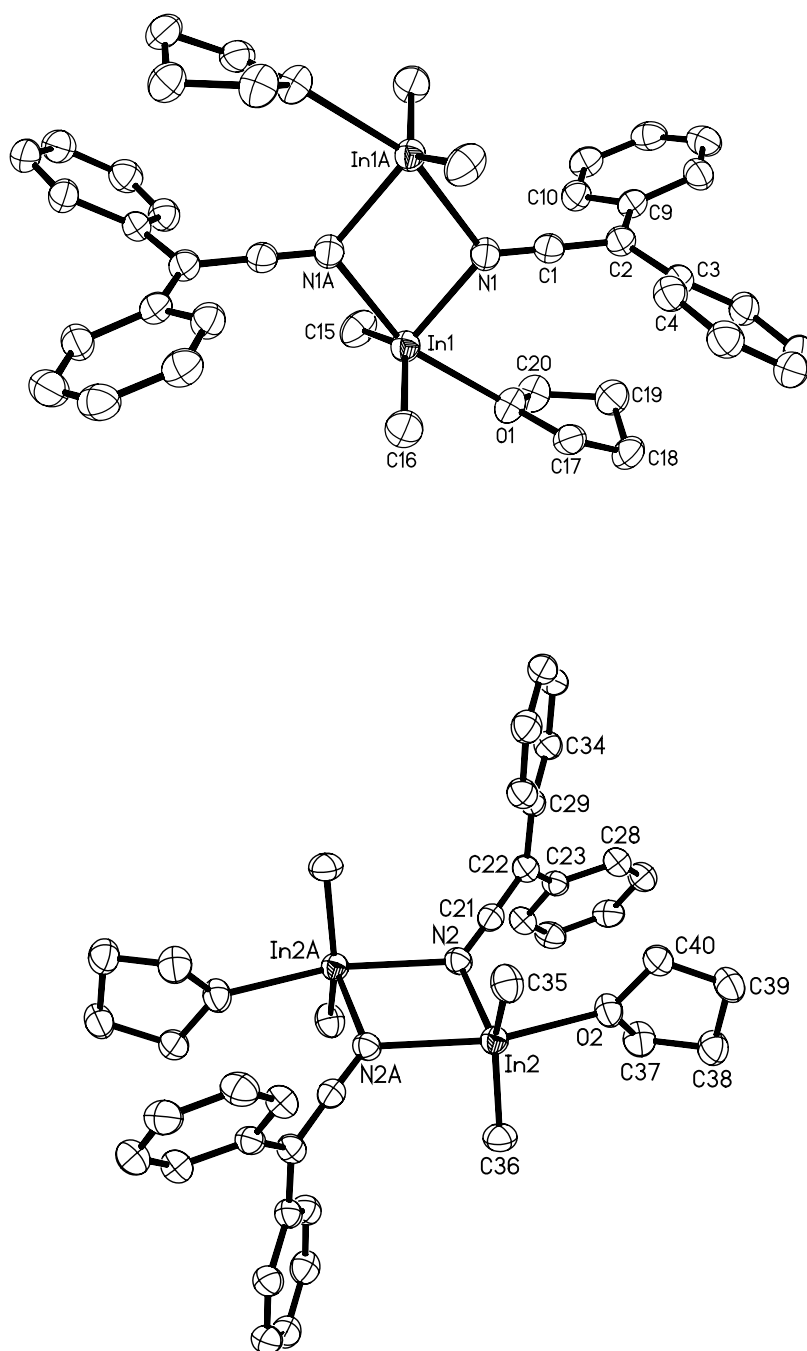


Abbildung 27: Molekülstruktur von **10**. (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit).

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in **10**

In1-C15	213,1(4)	C1-N1	118,8(5)	In2-N2b	243,5(3)
In1-C16	211,9(4)	C2-C3	147,9(5)	In2-O2	245,6(3)
In1-N1	225,2(3)	C2-C9	145,9(6)	C21-C22	135,0(5)
In1-N1a	245,8(3)	In2-C35	214,0(4)	C21-N2	120,1(5)
In1-O1	245,1(3)	In2-C36	214,3(4)	C22-C23	148,9(5)
C1-C2	135,8(2)	In2-N2	224,2(3)	C22-C29	147,7(5)

Tabelle 16: Ausgewählte Tabelle Bindungswinkeln (°) in **10**

C15-In1-C16	139,6(2)	N1-In1-O1	86,1(1)	N1-C1-C2	179,4(4)
C15-In1-N1	112,2(2)	N1a-In1-O1	160,05(9)	C1-C2-C3	115,9(4)
C15-In1-N1a	96,1(2)	C1-N1-In1	129,2(3)	C1-C2-C9	117,6(4)
C15-In1-O1	91,9(1)	C1-N1-In1a	124,6(3)	C3-C2-C9	126,3(4)
C16-In1-N1	108,2(2)	In1-N1-In1a	106,1(1)	C2-C3-C4	120,9(3)
C16-In1-N1a	94,9(2)	C17-O1-C20	108,6(3)	C2-C3-C8	121,7(4)
C16-In1-O1	90,8(1)	C17-O1-In1	121,3(2)	C2-C9-C10	120,3(4)
N1-In1-N1a	73,9(1)	C20-O1-In1	127,4(2)	C2-C9-C14	122,9(4)

Besonderes Interesse kommt den Bindungsverhältnissen in der nahezu linearen CCN-Einheit (179,4(4)°) zu. So beträgt der Abstand C1-C2 135,8(2) pm, während die C1-N1-Bindung mit 118,8(5) pm so kurz wie in einem Nitril ist [61]. In vergleichbaren Ketenimininen wie [Ph₂C=C=N-C₆H₄-p-Br] findet man kürzere und C-C- (133,0 pm) und längere C-N-Abstände (124,0 pm)[62]. Der Vergleich der In-N-Abstände und N-In-N- und In-N-In-Winkeln sind aus Tabelle 17 ersichtlich.

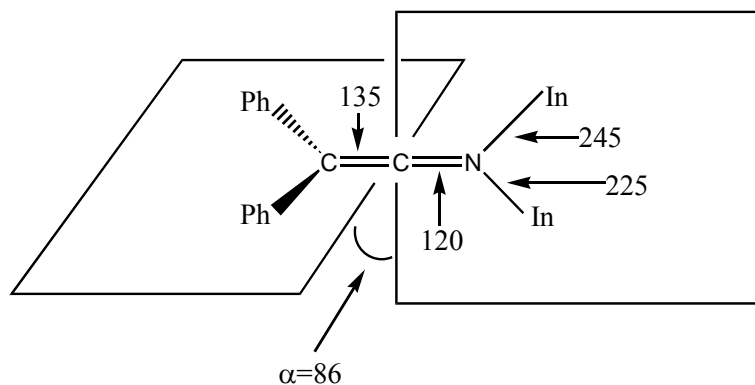


Abbildung 28: Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (°).

Tabelle 17: Vergleich von In-N-Bindungslängen (pm) und In-N-In- und N-In-N- Bindungswinkeln (°) in ausgewählten In_2N_2 -Vierringen

Verbindung	In-N	In-N-In	N-In-N	Lit.
$[\text{Me}_2\text{InNMe}_2]_2$	222,5(13) 224,7(13)	94,3(3)	85,7(4)	[59]
$[\text{Me}_2\text{In}(\mu\text{-N}_3)]_2$	239,7(4) 239,5(4)	106,2(2)	73,8(2)	[60]
$[\text{Me}_2\text{In-N=CMe}_2]_2$	219,4(4) 219,5(4)	100,5(2)	79,5(2)	[63]
$[\text{Cl}_2\text{InN}_3(\text{THF})_2]_2$	224,2(8)	110,3(6)	69,7(6)	[64]

3.3.1. Ph_2CHCN

Eine Literaturrecherche hat ergeben, dass eine röntgenographische Charakterisierung von Ph_2CHCN bisher noch nicht erfolgt war. Für einen Vergleich mit den spektrosko-

pische Daten der Ketenimininen und eine genaue Analyse der strukturellen Parameter entschieden wir uns sowohl eine eingehende spektroskopische als auch strukturelle Untersuchung durchzuführen.

In ^1H -NMR-Spektrum ist bei 5,6 ppm ein Singulett für das Methin-**H**-Atom und ein Multiplett bei 7,17 ppm für alle Protonen der Phenylringe. In ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 42,2 ppm, dem Methin-**C**-Atom zugeordnet werden kann. Bei 113,4 ppm ist das Signal des Nitril-**C**-Atom zu finden.

Die wichtigste Bande in IR-Spektrum ist die Absorption der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2242 cm^{-1} .

3.3.2. Kristallstruktur von Ph_2CHCN (*B. Neumüller*)

Die Titelverbindung kristallisiert in Form farbloser Nadeln monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Abb. 29). Die Elementarzelle besitzt die Dimensionen $a = 1072,0(2)$ pm, $b = 62,7(1)$ pm, $c = 1638,5(2)$ pm, $\beta = 107,28(1)^\circ$ und $V = 1056,1(3) \cdot 10^6\text{ pm}^3$.

Die Bindungslängen C2-C3 und C2-C4 ($152,5(2)$, $152,7(2)$ pm) sind im Rahmen der Standardabweichungen gleich und etwas länger als C2-C1 mit $147,0(2)$ pm. Der Grund dafür könnte die sp -Hybridisierung von C1 sein. Der Winkel N1-C1-C2 beträgt annähernd 180° . Die Winkeln um C2 variieren von $106,5(8)^\circ$ bis $111,6(1)^\circ$, womit die sp^3 -Hybridisierung von C2 bestätigt wird. Die Dreifachbindung C1 \equiv N1 mit $114,7(2)$ pm ist als typisch anzugehen. Alle wichtige Daten von Ph_2CHCN sind aus Tab. 18 ersichtlich.

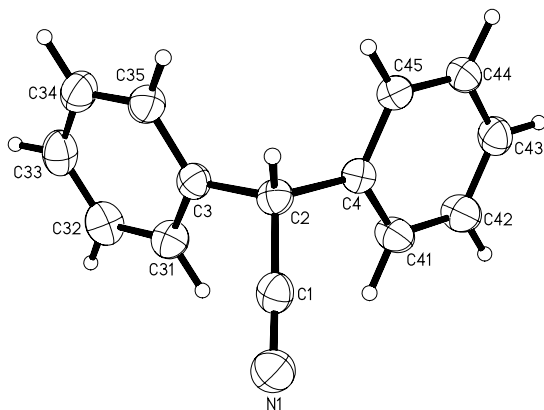


Abbildung 29: Molekülstruktur von **Ph₂CHCN**

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkel (°) in Ph ₂ CHCN					
C1-C2	147,0(2)	N1-C1-C2	177,9(1)	C3-C2-H21	107,8(8)
C1-N1	114,7(2)	C1-C2-C3	109,4(1)	C4-C2-H21	108,0(7)
C2-C3	152,5(2)	C1-C2-C4	111,6(1)	C2-C3-C35	119,5(1)
C2-C4	152,7(2)	C1-C2-H21	106,5(8)	C2-C4-C41	121,8(1)
C2-H21	99(1)	C3-C2-C4	112,4(1)	C2-C4-C45	119,2(1)

3.4. [{Li(OEt)₂}]₂{NCCPh₂}]₂ (**11**)

Wenn die Lithiierung von **Ph₂CHCN** mit nachfolgender Metathese-Reaktion mit Me₂MCl zu den Verbindungen **10** und **10a** führt, liegt es nahe, dass eine Lithiierung als Intermediat ein metalliertes Ketenimin liefert, das LiN=C=CPh₂. Wir wollten nicht nur eine spektroskopische Charakterisierung durchführen, sondern, wenn möglich das entsprechende Produkt einer Kristallstruktur-Untersuchung unterziehen. Die Kristallstrukturanalyse ist bisher an schlechtem Kristallmaterial erfolgt, so dass hier ein entgültiges Ergebnis noch aussteht. Das ¹H-NMR-Spektrum des lithiierten Produktes **11** zeigt keine Resonanz mehr für das Methin-**H**-Atom. (siehe Experimenteller Teil). In

^1H -NMR-Spektrum sind nur die Signale der Protonen der Phenylringe bei 6,48 ppm (p), 7,00 ppm (m) und 7,33 ppm (o) aufzufinden. In ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man bei 54,0 ppm das Signal des α -C-Atoms. Im IR-Spektrum wird die asymmetrische $\text{C}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei 2023 cm^{-1} beobachtet (Abb. 30).

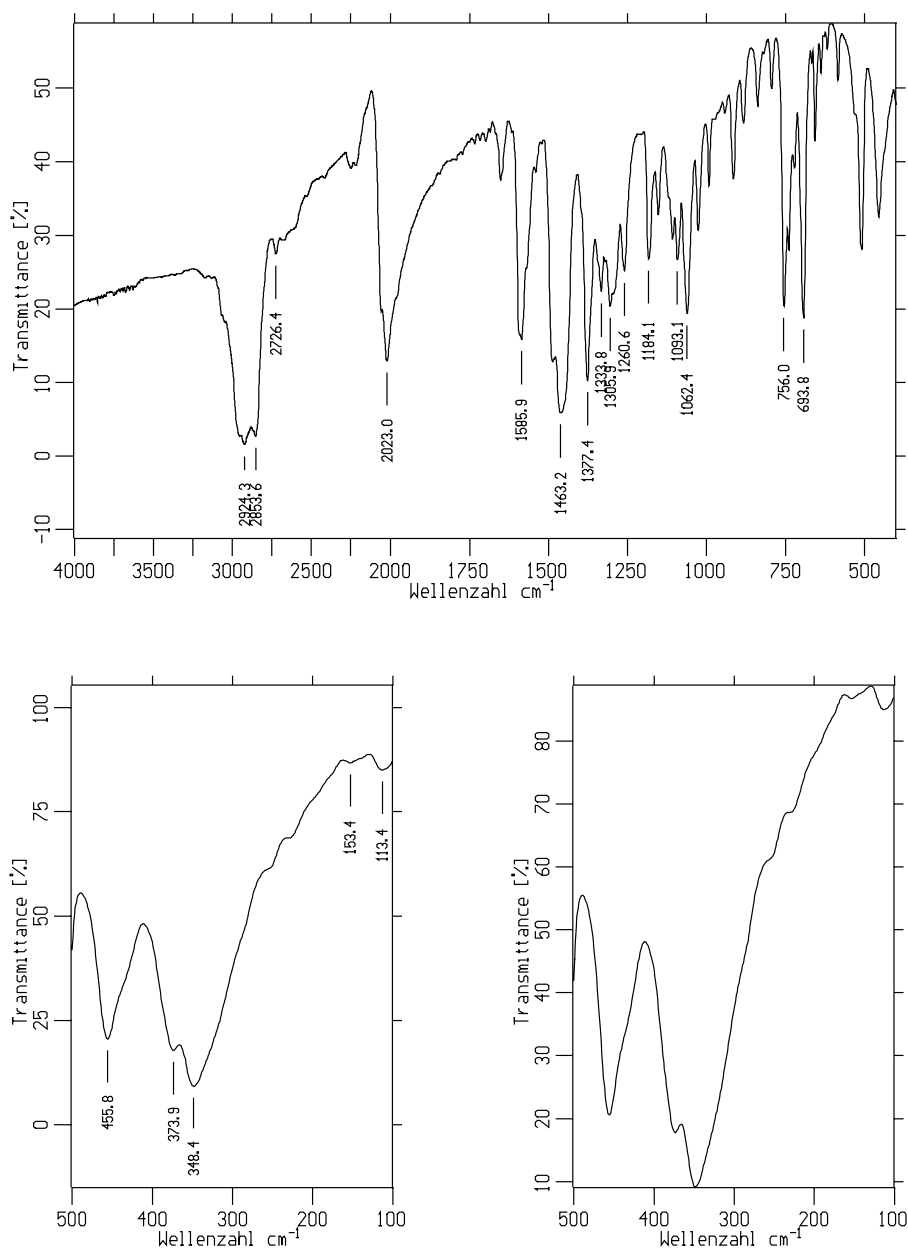
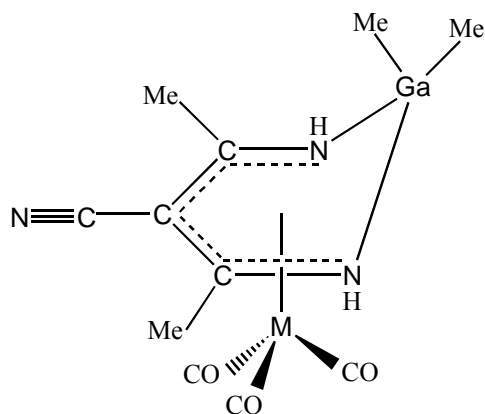


Abbildung 30: IR-Spektrum von **11**.

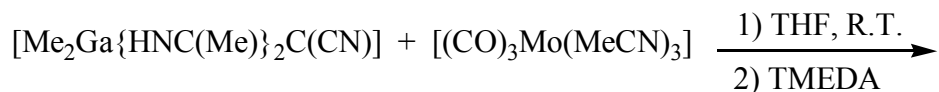
4. $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ als 6π -Elektron-Donator

Das 1-^tBu-2-methyl-1,2-azaborolinyllithium (LiAb) reagiert in THF in der Siedehitze mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram zu den Komplexsalzen $\text{Li}[(\text{Ab})\text{M}(\text{CO})_3]$ [65]. Bei Versuchen, in der Reihe der analogen Cp-Komplexe zu den Silylderivativen zu gelangen, konnten Malisch et al. nur $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ bzw. $[\text{CpW}(\text{CO})_3\text{H}]$ nachweisen [66]. Heterocyclen wie $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ bieten als 6π -Elektronensysteme die Möglichkeit zum Aufbau von Sandwich- oder Halbsandwichverbindungen (siehe unten).



So haben wir Carbonylkomplexe wie $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ verwendet, um Austausch der schwachgebundene Acetonitril-Liganden gegen den Heterocyclen eine entsprechende Verbindung zu gewinnen.

4.1.1. $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TMEDA})\{\text{Me}_2\text{Ga}[\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})]\}]$ (12)



Wird der in der Reaktionsgleichung gezeigte Ga-haltige Heterocyclus mit $[(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{MeCN})_3]$ umgesetzt, bekommt man eine dunkelgrüne Lösung, aus der nach Aufarbeitung farblosen Platten kristallisieren. Hier ist anscheinend die Nitrilgruppe des Heterocyclus attraktiver als das π -Elektronensystem und es bildet sich ein σ -Komplex mit dem Komplexfragment $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TMEDA})]$ und facialer Anordnung der CO-Liganden.

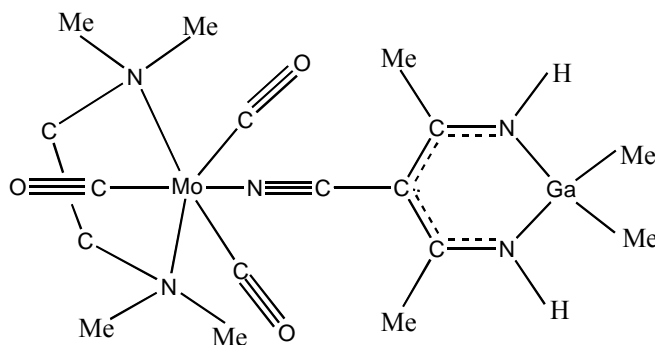


Abbildung 31: Komplex **12**.

Im ^1H -NMR-Spektrum werden bei 0,00 ppm die Signale der Ga-gebundenen Methylgruppen gefunden. Das Signal der Ringmethylgruppe fällt mit dem Singulett der TMEDA-Methylgruppe zusammen. Die beiden Iminium-H-Atome verursachen ein breites Signal bei 5,34 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal der Gallium-ständigen Kohlenstoffatome bei -5,3 ppm. Das Signal der Ringmethylgruppen liegt bei 27,3 ppm. Ebenfalls fast unverändert gegenüber der freien Verbindung $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ [46] liegen die Signale für die Iminium-C-Atome (173,3 ppm), der zentralen Ring-C-Atome (78,5 ppm) und der Nitril-C-Atome (122,5 ppm). Die beiden chemisch verschiedenen CO-Liganden verursachen Resonanzen bei 206,7 (2 CO) und 221,5 ppm (1 CO), was auf einen geringen Rückbindungsanteil in der Bindung $\text{Mo}-\text{N}(\equiv\text{C})$ hindeutet. In der Tat ist diese Bindung auch deutlich kürzer als die anderen $\text{Mo}-\text{N}$ -Bindungen, obwohl alle N-Atome trans zu CO-Gruppen stehen (fac-Konfiguration). Im IR-Spektrum sind zwei Banden bei 3335 und 3258 cm^{-1} , für die im

Festkörper unterschiedlichen N-H-Gruppen nachzuweisen. Bei 1894, 1767 und 1740 cm^{-1} erscheinen drei scharfe Banden für die CO-Valenzschwingungen, die zusätzlichen schwächeren Banden stammen von Resten der Ausgangsverbindung $[(\text{OC})_3\text{Mo}(\text{NCMe})_3]$. Zwei $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen werden bei 2200 und 2009 cm^{-1} beobachtet. Für die Ring- $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen wurde eine Bande bei 1601 cm^{-1} gemessen. Entsprechend können die Absorptionen bei 565 cm^{-1} Ga-C-Bindungen und die bei 459 und 370 cm^{-1} den Ga-N-Bindungen zugeordnet werden.

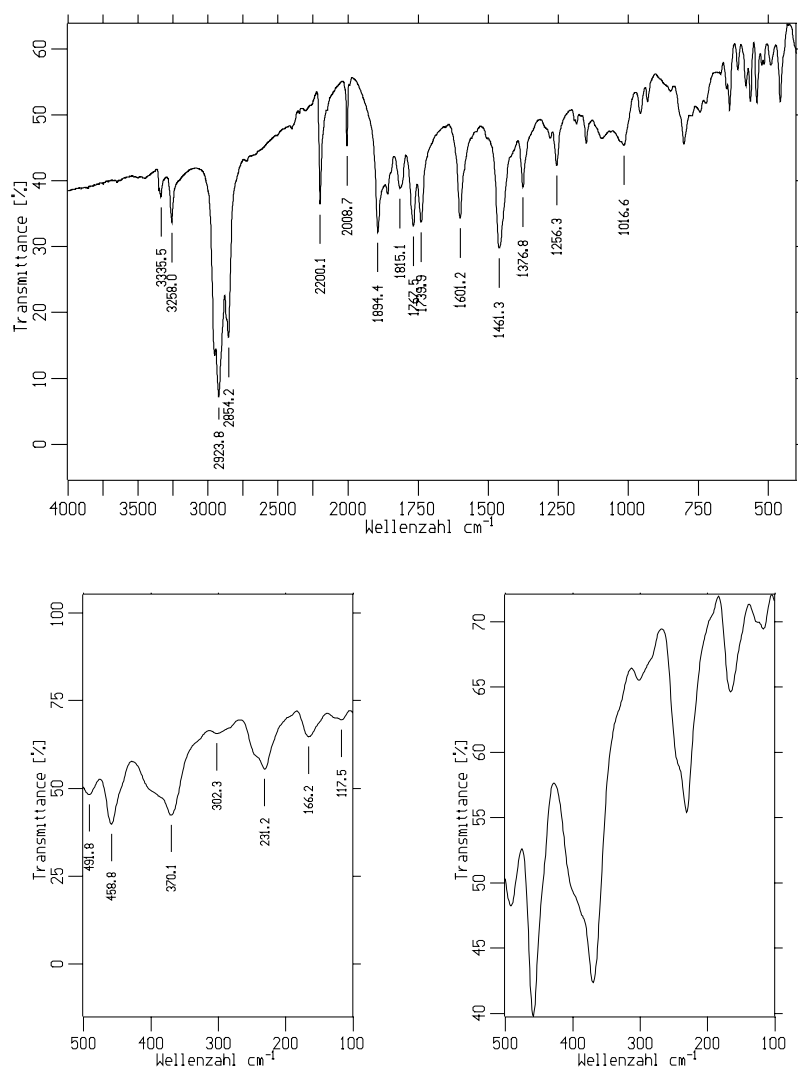


Abbildung 32: IR-Spektrum von 12.

4.1.2. Kristallstruktur von **12** (*B. Neumüller*)

Die Verbindung kristallisiert in farblosen Platten monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Zellparameter sind, $a = 1420,8(1)$ pm, $b = 1094,3(1)$ pm, $c = 1470,9(1)$ pm, $\beta = 98,66(1)^\circ$ und $V = 2260,9(3) \cdot 10^6$ pm³. Die Koordinationssphäre des Mo-Atoms enthält eine faciale Anordnung der CO-Liganden. Es liegen Wasserstoffbrücken-Bindungen des Typs $N-H \cdots O$ vor, die zu Schichtbildung parallel zu (100) führen (bc-Ebene) (Tab. 19). Das bedeutet, dass die Schichten entlang [100] (a-Achse) gestapelt sind.

Tabelle 19: Wasserstoffbrücken in **12**, Abstände und Winkeln (pm, °)

	N-H	H \cdots O	N \cdots O	N-H \cdots O
N1-H1 \cdots O2a	78 (4)	244(4)	315,0(4)	152(3)
N2-H2 \cdots O3b	82(4)	248(4)	310,6(5)	135(3)

Der Ga-Sechsring ist wegen der Resonanzstabilisierung wie erwartet planar. Die Ga-N-Abstände liegen mit 196,8(3) und 197,0(3) pm im unteren Bereich der typischen Werte, was auf die günstige Sechsringgeometrie zurückgeführt werden kann.

Die Abstände Mo1-N4 und Mo-N5 sind mit 236,6(3) und 237,4(2) pm deutlich länger als Mo1-N3-Abstand mit 223,0(3) pm. Durch die Koordination der Nitrilfunktion am Mo-Atom werden die Bindungsparameter kaum beeinflusst, was anhand der Werte von 114,6(4) pm (C6-N3) und 171,2(2)° (N3-C6-C2) erkennbar ist.

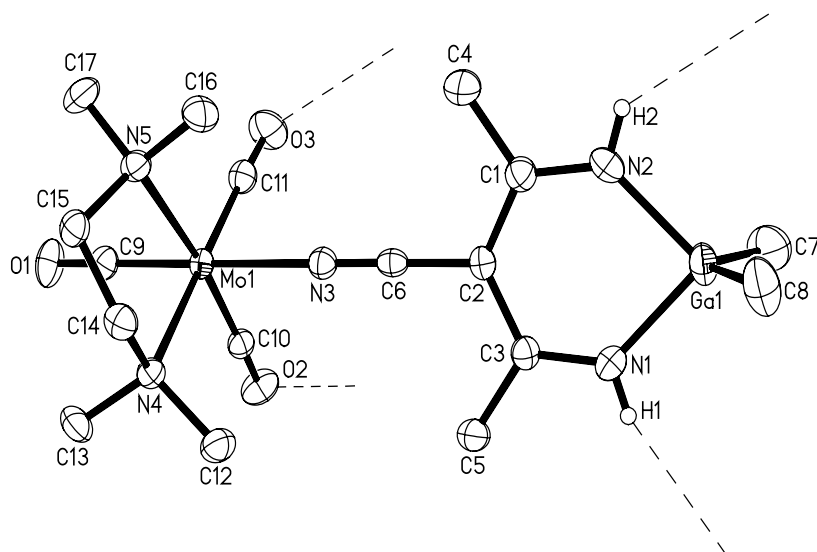


Abbildung 33: Molekülstruktur von **12**. (Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit). Es liegen H-Brücken des Typs N-H \cdots OC vor, die zu Schichtbildung parallel zu (100) führen (bc-Ebene).

Tabelle 20: Vergleich ausgewählter Bindungslängen in mit Mo(CO)₃-Fragment-Verbindungen

Verbindungen	Mo-N	Mo-C	C-O	Lit.
12	Mo-N \equiv C 223.0(3)	192,7(4)	117,2(4)	
[(1- ^t Bu-2 methyl-1,2-azaboroliny)- (CO) ₃ MoSnMe ₃] (A)	Mo-N 231.9(4)	196,5	117,5(1)	[65]
[Nickel-meso-octaethylpophyrinogen di(Mo(CO) ₃)] (B)	Mo- η (Pyrol) 208.7(2)	191,8(5)	117,7(6)	[67]
[{(CH ₃) ₂ PN} ₄ {(CO) ₃ Mo}] (C)	Mo-N 255(5)	182,(2)	120(2)	[68]

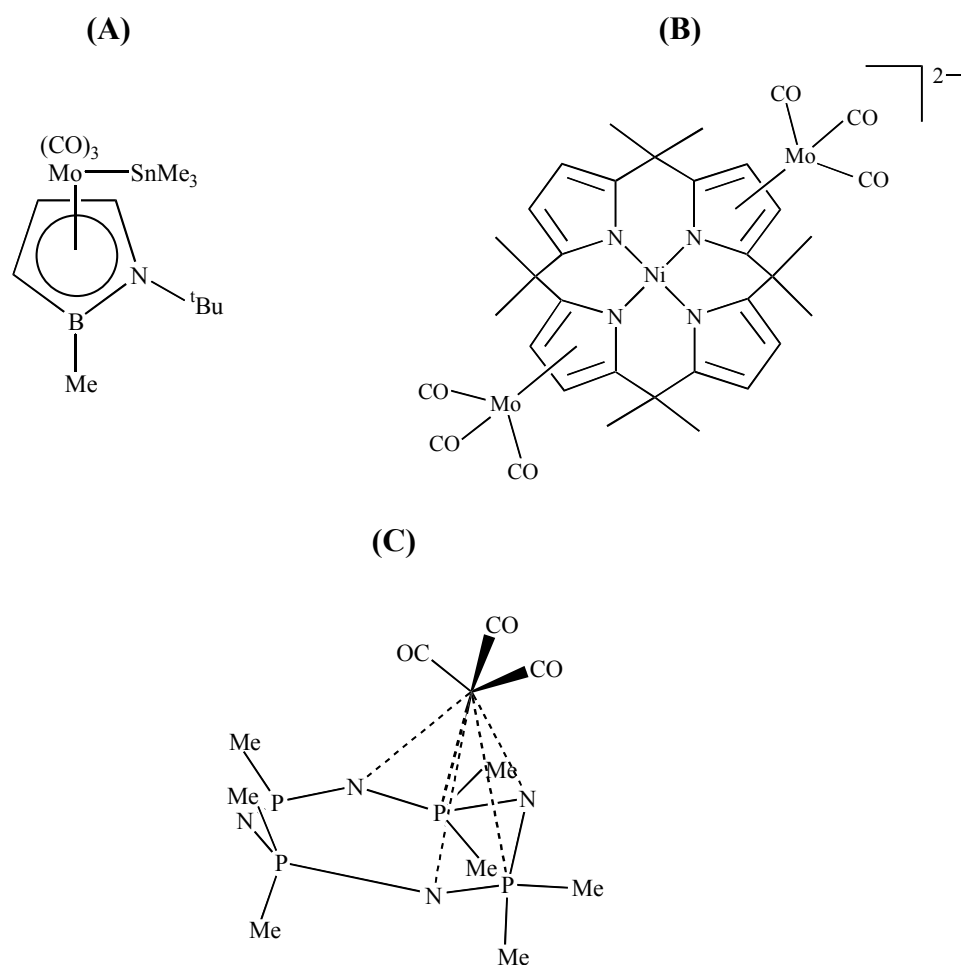


Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (pm) in **12**

Mo1-N3	223,0(3)	O1-C9	116,9(4)	N5-C16	148,2(4)
Mo1-N4	236,6(3)	O2-C10	117,7(4)	N5-C17	147,6(4)
Mo1-N5	237,4(2)	O3-C11	117,2(4)	C1-C2	141,4(4)
Mo1-C9	193,3(3)	N1-C3	131,5(4)	C1-C4	149,5(5)
Mo1-C10	193,0(3)	N2-C1	130,8(4)	C2-C3	142,9(4)
Mo1-C11	192,7(4)	N3-C6	114,6(4)	C2-C6	142,7(4)
Ga1-N1	197,0(3)	N4-C12	148,0(4)	C3-C5	149,1(4)
Ga1-N2	196,8(3)	N4-C13	148,6(4)	C14-C15	150,0(5)
Ga1-C7	194,7(4)	N4-C14	148,2(4)		
Ga1-C8	195,5(3)	N5-C15	148,4(4)		

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungswinkeln (°) in 12					
N3-Mo1-N4	84,55(9)	N1-Ga1-C8	108,0(2)	N2-C1-C2	121,9(3)
N3-Mo1-N5	88,30(8)	C7-Ga1-C8	124,6(2)	N2-C1-C4	119,5(4)
N3-Mo1-C9	178,8(1)	Ga1-N1-C3	129,4(2)	C2-C1-C4	18,6(3)
N3-Mo1-C10	95,1(1)	Ga1-N2-C1	129,7(3)	C1-C2-C3	127,1(3)
N3-Mo1-C11	92,1(1)	Mo1-N3-C6	171,2(2)	C1-C2-C6	117,0(3)
N4-Mo1-N5	76,99(9)	Mo1-N4-C12	114,0(2)	C3-C2-C6	115,9(3)
N4-Mo1-C9	96,6(1)	Mo1-N4-C13	109,8(2)	N1-C3-C2	121,5(3)
N4-Mo1-C10	98,6(1)	Mo1-N4-C14	107,7(2)	N1-C3-C5	119,6(3)
N4-Mo1-C11	175,4(1)	C12-N4-C13	106,4(2)	C2-C3-C5	118,9(3)
N5-Mo1-C9	92,3(1)	C12-N4-C14	108,8(2)	N3-C6-C2	177,9(3)
N5-Mo1-C10	174,1(1)	C13-N4-C14	110,1(2)	Mo1-C9-O1	177,1(3)
N5-Mo1-C11	99,8(1)	Mo1-N5-C15	105,4(2)	Mo1-C10-O2	175,5(3)
C9-Mo1-C10	84,3(1)	Mo1-N5-C16	114,1(2)	Mo1-C11-O3	177,0(3)
C9-Mo1-C11	86,7(1)	Mo1-N5-C17	111,4(2)	N4-C14-C15	111,6(2)
C10-Mo1-C11	84,9(1)	C15-N5-C16	110,3(2)		
N1-Ga1-N2	90,1(1)	C15-N5-C17	108,0(2)		
N1-Ga1-C7	108,8(2)	C16-N5-C17	107,5(3)		

4.2.1. [W(CO)₄(TMEDA)] (**13**)



Die entsprechende Reaktion mit [W(CO)₃(MeCN)₃] ergibt nicht den gewünschten Komplex, sondern ein Produkt, das unter Verdrängung dreier Acetonitril-Liganden und Ersatz gegen TMEDA und einem Carbonyl-Liganden [W(CO)₄(TMEDA)] (**13**) entstanden ist.

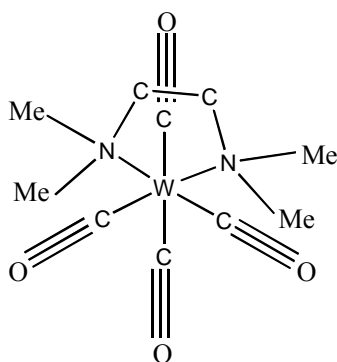


Abbildung 34: Schematische Darstellung von $[(\text{CO})_3\text{W}(\text{TMEDA})]$ (**13**).

Bei angenäherter C_{2v} -Symmetrie sollten nur zwei CO-Valenzschwingungen beobachtet werden, die in IR-Spektrum auch bei 1850 und 1811 cm^{-1} liegen. Die sechs Banden bei 453 bis 116 cm^{-1} ordnen wir den WN_2 -Valenzschwingungen zu.

4.2.2. Kristallstruktur von **13** (B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert in Form von gelben Platten monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzelle besitzt die Abmessungen $a = 830,8(1)\text{ pm}$, $b = 1197,4(1)\text{ pm}$, $c = 1335,8(2)$ und $\beta = 91,77(1)^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $1328,2(3) \cdot 10^6\text{ pm}^3$.

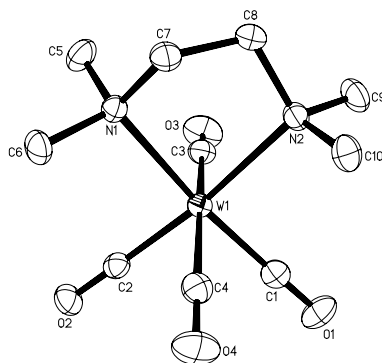
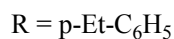
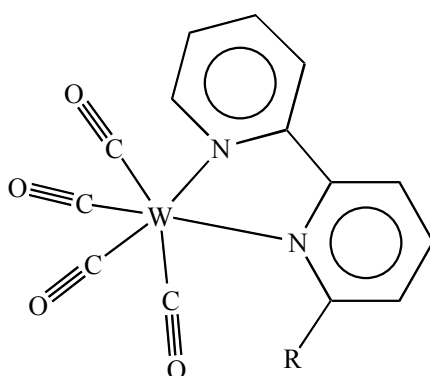


Abbildung 35: Molekülstruktur von **13** (40% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide).

13 ist isoster zu $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{Me}(\text{H})\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{H})\text{Me}\}]$ [69], wenn man von den fehlenden beiden Me-Gruppen absieht. In beiden Fällen nimmt der Chelat-Ligand eine Twist-Konformation ein.

Im $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{py})_2]$ [70] und im (Tetracarbonyl(6-p-styryl-2,2'-bipyridyl)-tungsten(0) [71] liegt ebenfalls eine cis-Stellung der N-haltigen Liganden vor, die durch die Struktur des Liganden oder den trans-Einfluß der CO-Liganden verursacht wird.



(Tetracarbonyl(6-p-styryl-2,2'-bipyridyl)-tungsten(0) [71]

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –Winkel (°) in **13**

W1-N1	231,5(3)	N1-W1-N2	77,78(9)	W1-N1-C7	106,8(2)
W1-N2	232,3(3)	N1-W1-C1	173,13(1)	C5-N1-C6	106,7(3)
W1-C1	195,4(3)	N1-W1-C2	95,4(1)	C5-N1-C7	110,1(2)
W1-C2	193,7(3)	N1-W1-C3	95,2(1)	C6-N1-C7	107,8(3)
W1-C3	201,0(3)	N1-W1-C4	93,1(1)	W1-N2-C8	107,2(2)
W1-C4	202,3(3)	N2-W1-C1	95,6(1)	W1-N2-C9	112,6(2)
O1-C1	115,9(4)	N2-W1-C2	173,2(1)	W1-N2-C10	111,7(2)
O2-C2	116,7(4)	N2-W1-C3	93,7(1)	C8-N2-C9	108,7(2)
O3-C3	115,4(4)	N2-W1-C4	94,2(1)	C8-N2-C10	109,5(3)
O4-C4	114,4(4)	C1-W1-C2	91,2(1)	C9-N2-C10	107,0(3)
N1-C5	148,2(4)	C1-W1-C3	86,2(1)	W1-C1-O1	178,8(3)
N1-C6	148,6(4)	C1-W1-C4	86,3(1)	W1-C2-O2	179,0(3)
N1-C7	148,5(4)	C2-W1-C3	86,8(1)	W1-C3-O3	173,0(3)
N2-C8	148,9(4)	C2-W2-C4	86,2(1)	W1-C4-O4	172,4(3)
N2-C9	148,4(4)	C3-W1-C4	169,6(1)	N1-C7-C8	110,8(3)
N2-C10	148,6(5)	W1-N1-C5	113,2(2)	N2-C8-C7	110,9(2)
C7-C8	149,9(5)	W1-N1-C6	112,2(3)		

5. Umsetzungen von $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{LiNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ mit Elektrophilen

Eines unserer Hauptanliegen war die Ausnutzung des Synthesepotential des dilithiierten Heterocyclusses $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{LiNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$, da eine Lithiierung mit anschließender Silylierung beim Gallium-haltigen Derivat ohne Probleme läuft [72].

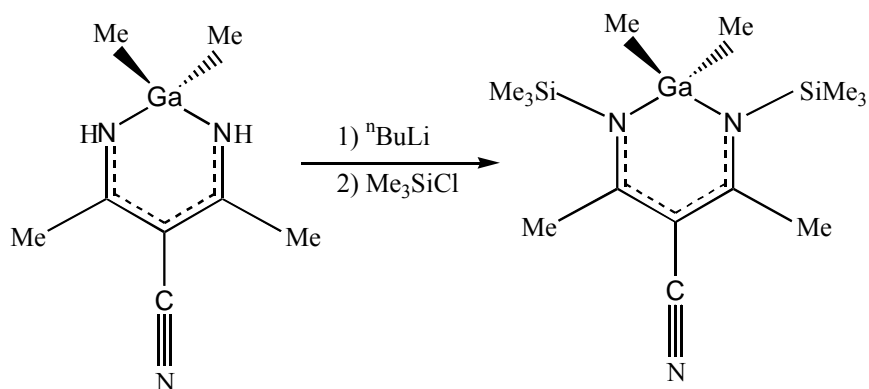
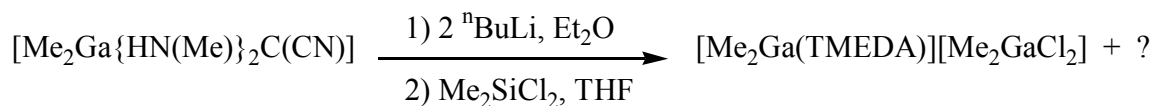
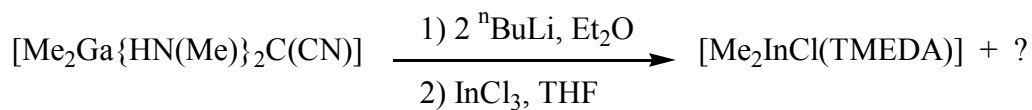


Abbildung 36: Lithiierung und anschließender Silylierung von $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$

5.1. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ (14) und $[\text{Me}_2\text{InCl}(\text{TMEDA})]$ (15)



14



15

$[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ wurde dilithiiert und mit den Elektrophilen Me_2SiCl_2 und InCl_3 umgesetzt. Gewünscht war eine Reaktion nach folgendem Schema.

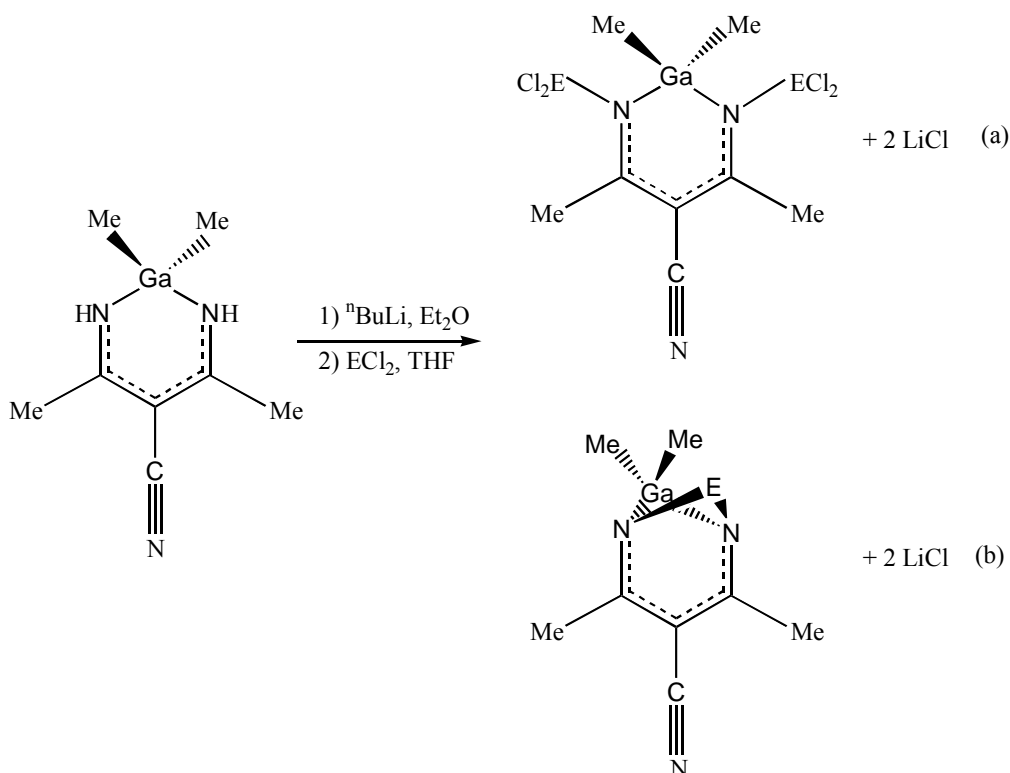


Abbildung 37: Reaktionsschema der Umsetzung von $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{LiNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ mit ECl_2 ($\text{E} = \text{Me}_2\text{Si}, \text{InCl}$)

Nach Aufarbeitung stellte sich aber heraus, dass bei der Umsetzung mit Me_2SiCl_2 die MeGa -Einheit aus dem Heterocyclus herausgelöst wurde und $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ (**14**) isoliert wurde, während bei $[\text{Me}_2\text{InCl}(\text{TMEDA})]$ (**15**) Methylgruppen vom Ga-Heterocyclus auf InCl_3 übertragen wurden.

Für ein freies Kation $[\text{Me-M-Me}]^+$ mit einem zentralen Metall(III)-Ion der 13. Gruppe erwartet man eine lineare Anordnung, wie sie auch im $[\text{Cl}_2\text{Al}(\text{THF})_4]^+$ [73] oder im $[\text{Me}_2\text{In}]^+$ [74] gefunden wurden, da eine valenzisoelektronische Beziehung zu MgR_2 oder HgX_2 vorliegt. Wird allerdings ein chelatisierender Ligand angeboten und in die Koordinationssphäre von M^{3+} aufgenommen, findet meist eine Umlagerung in die cis-Anordnung der Me- oder X-Liganden statt, wie in **14** oder im $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{DME})_2][\text{GaCl}_4]$ [75].

5.1.1. $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ **14**

Um eine Brücke im $[\text{Me}_2\text{Ga}[\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})]]$ zwischen zwei Stickstoffatome zu erzeugen, haben wir Me_2SiCl_2 im Verhältnis 1:1 anstatt MeSiCl_3 (1:2) verwendet. Erhalten aber wurde **14**.

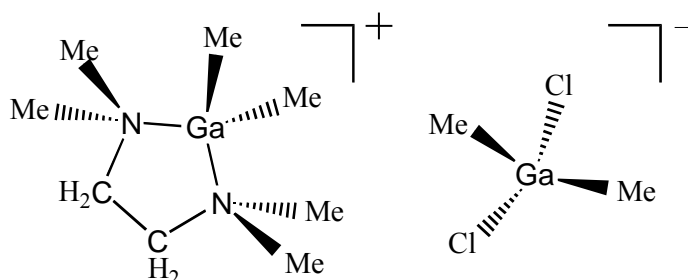


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Salzes
 $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$

Im ^1H -NMR-Spektrum sind zwei Sorten von Methylgruppen deutlich zu unterscheiden. Ein Signal bei $-0,56$ ppm gehört zu Anion $[(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}_2]^-$, während die Resonanz $-0,21$ ppm dem Komplex stabilisierten Kation $[(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{TMEDA})]^+$ gehört. Die ^1H -NMR-Signale des TMEDA-Moleküls erscheinen bei $2,21$ (CH_3) und $2,37$ ppm (CH_2). Auch in ^{13}C -NMR-Spektrum sind die Kohlenstoffatome der beiden Ga-ständigen Methylgruppen im Kation und Anion sehr unterschiedlich. Signale werden bei $-6,2$ ppm (Anion) und $1,24$ ppm (Kation) beobachtet. Bei $45,6$ und $57,1$ ppm findet man die Signale der CH_3 - und CH_2 -Einheiten des TMEDA-Moleküls. Im Massenspektrum werden die Kationen $(\text{Me}_2\text{GaCl})^+$ bei m/z 135 und $(\text{MeGaCl})^+$ mit m/z 121 beobachtet.

Für die vier Ga-C-Bindungen in **14** werden vier Absorptionen bei 604 , 587 , 565 und 541 cm^{-1} gemessen. Den beiden Banden bei 459 und 385 cm^{-1} ordnen wir die $\nu(\text{Ga-N}_2)$ -Schwingungen zu. Die asymmetrische und symmetrische Ga-Cl-Valenzschwingungen verursachen eine breite Bande bei 281 cm^{-1} .

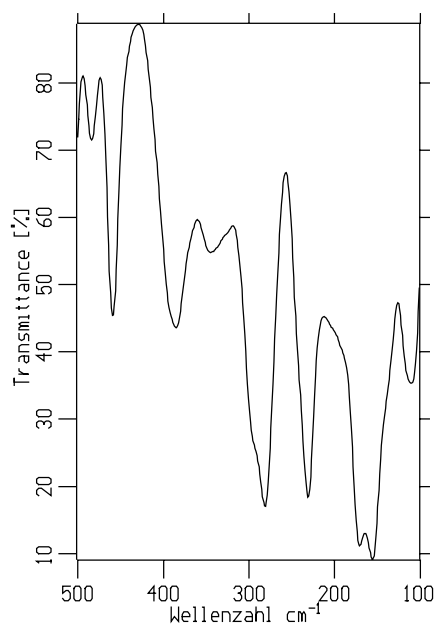
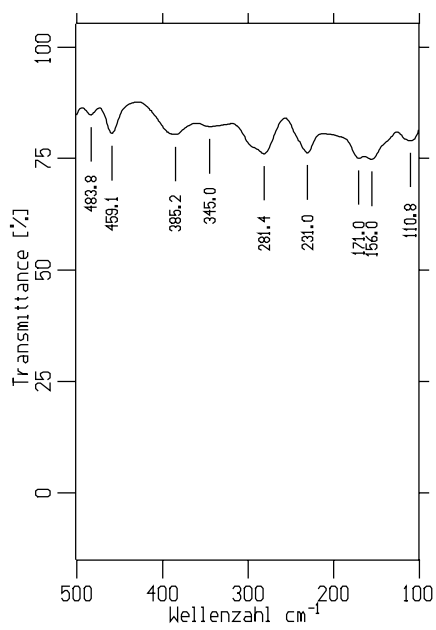
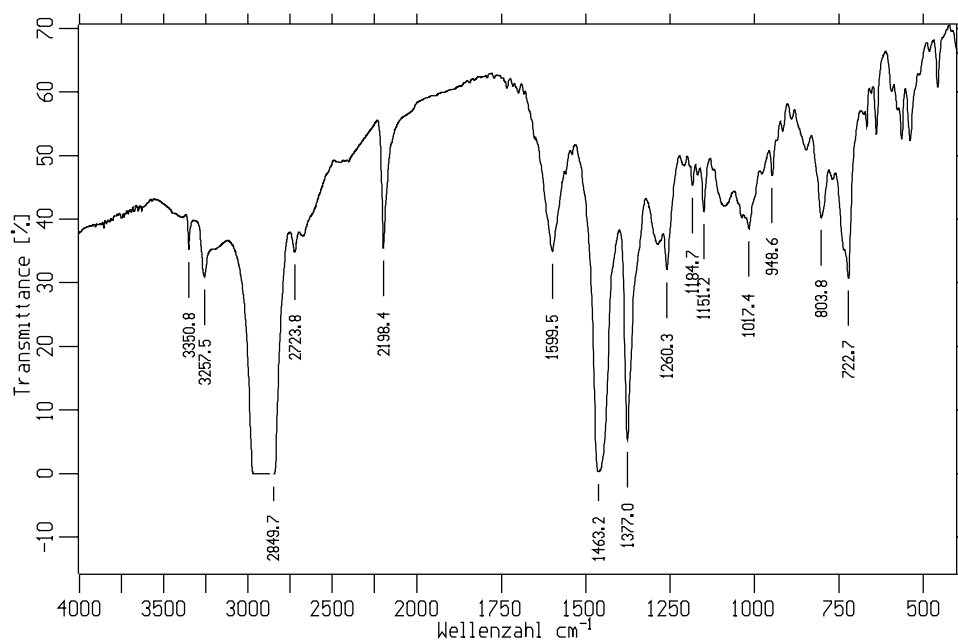


Abbildung 39: IR-Spektrum von 14.

5.1.2. Kristallstruktur von (14) (B. Neumüller)

14 kristallisiert monoklin in Form von farblosen Nadeln in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Gitterparameter betragen $a = 1218,2(1)$ pm, $b = 2539,0(3)$ pm, $c = 1136,7(1)$ pm, $\beta = 93,93(1)^\circ$ und $V = 3507,6(6) \cdot 10^6$ pm³. Es sind zwei kristallographisch unabhängige Ionpaare gefunden. Zwischen Anion und Kation werden keine auffälligen Wechselwirkungen nachzuweisen. In **14** liegt ein von TMEDA koordiniertes Kation mit verzerrt tetraedrischer Koordinationssphäre des Ga^{III}-Zentrums vor, wie es z.B. auch im ähnlichen Kation $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{DME})_2]^+$ des Salzes $[\text{Cl}_2\text{Ga}(\text{DME})_2][\text{GaCl}_4]$ beobachtet wurde [75].

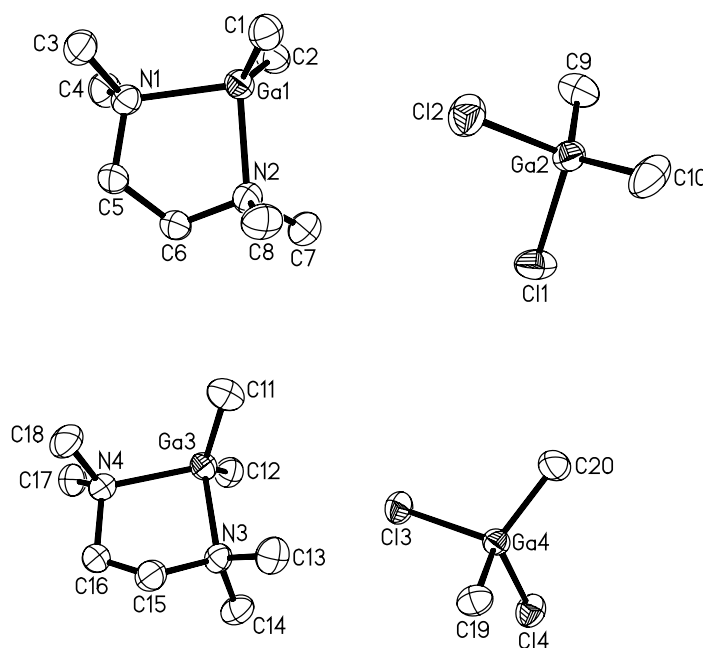


Abbildung 40: Molekülstruktur von **14**. (Abbildung 40% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide).

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –Winkeln (°) in 14					
Ga1-N1	208,2(2)	N1-Ga1-N2	86,45(9)	Cl1-Ga2-C10	105,8(1)
Ga1-N2	207,0(2)	N1-Ga1-C1	110,1(1)	Cl2-Ga2-C9	105,1(1)
Ga1-C1	194,5(3)	N1-Ga1-C2	108,4(1)	Cl2-Ga2-C10	107,1(1)
Ga1-C2	194,4(3)	N2-Ga1-C1	109,7(1)	C9-Ga2-C10	124,3(2)
Ga2-Cl1	228,24(9)	N2-Ga1-C2	110,1(1)		
Ga2-Cl2	227,8(1)	C1-Ga1-C2	125,2(2)		
Ga2-C9	195,4(4)	Cl1-Ga2-Cl2	104,92(4)		
Ga2-C10	195,9(4)	Cl1-Ga2-C9	108,3(1)		

5.2.1. [Me₂InCl(TMEDA)] (**15**)

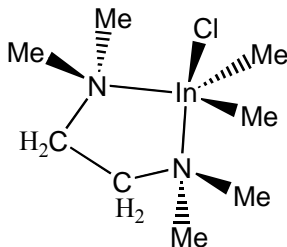


Abbildung 41: Schematische Darstellung des Molekülkomplex [Me₂InCl(TMEDA)] (**15**).

In den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren werden die Signal für die Methyl-**H**- und **C**-Atome bei –0,32 bzw. –0,1 ppm beobachtet.

Im IR-Spektrum werden die asymmetrische und symmetrische In-C-Valenzschwingungen bei 521 und 481 cm⁻¹ gefunden. Sie finden ihr Gegenstücke in den RE-Emissionen bei 526 und 486 cm⁻¹, die mit mittlere und hoher Intensität vorliegen. Die polaren In-N-

Bindungen verursachen eine starke und eine mittelstarke Absorption im IR-Spektrum bei 440 und 385 cm^{-1} . Entsprechend intensitätsschwach sind die vergleichbaren Linien bei 445 und 389 cm^{-1} im RE-Spektrum. Die strukturelle Charakterisierung lässt eine schwache, da lange In-Cl-Bindung erkennen. So verwundert der sehr niedrig liegende Wert von 209 (IR) bzw. 211 cm^{-1} (RE) nicht.

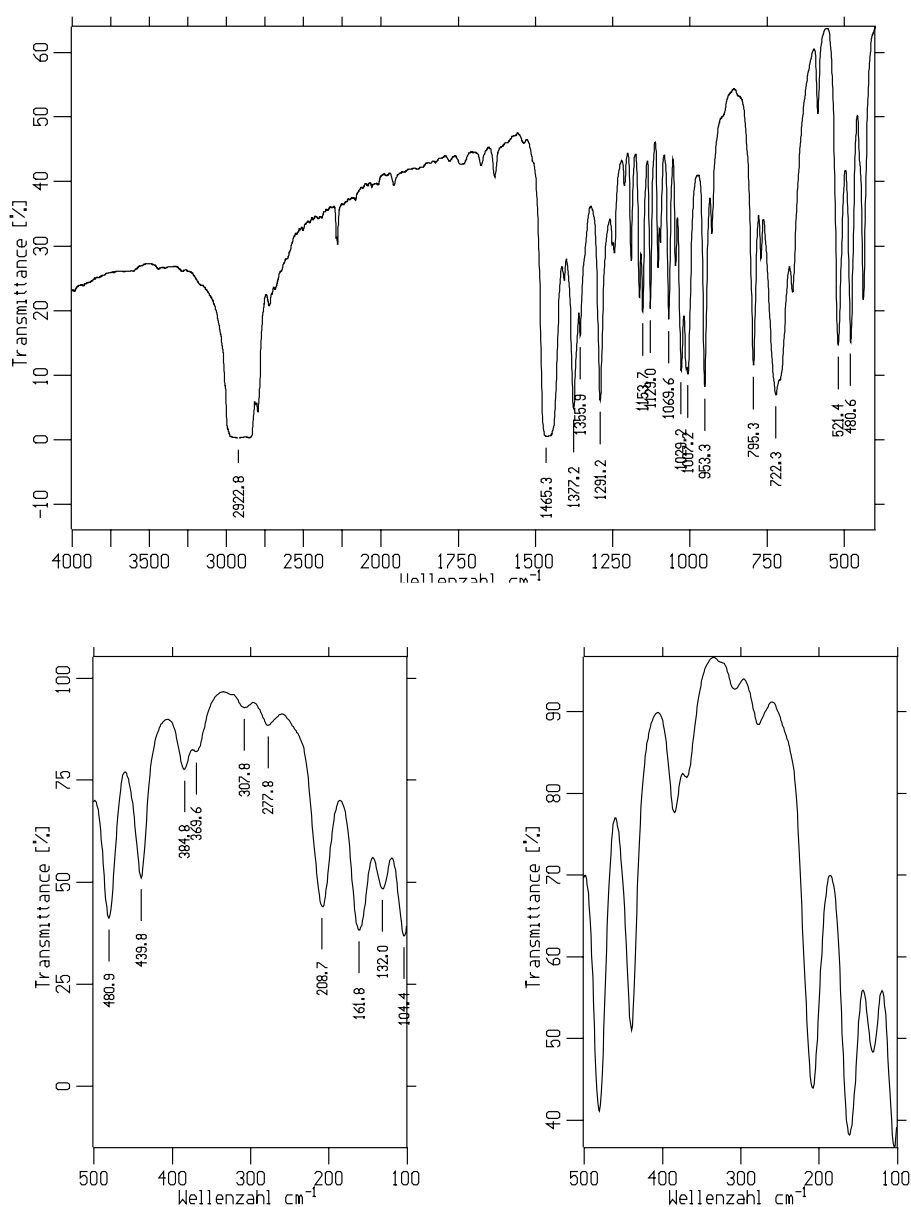


Abbildung 42: IR-Spektrum von **15**.

5.2.2. Kristallstruktur von **15** (B. Neumüller)

15 kristallisiert in der monoklinischen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form von farblosen Plättchen. Die Gitterparameter betragen $a = 809,8(1)$ pm, $b = 1385,7(2)$, $c = 1135,5(1)$, $\beta = 92,01(1)^\circ$ und $V = 1273,4(3) \cdot 10^6$ pm³. Aus Abb. 43 ist zu entnehmen, dass der TMEDA auch hier eine twist-Koformation einnimmt.

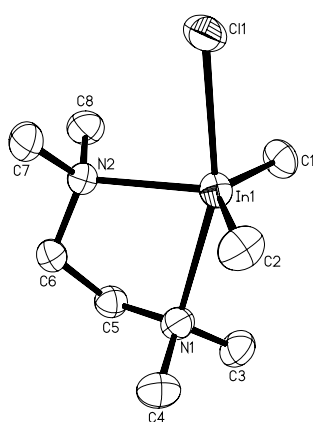


Abbildung 43: Molekülstruktur von **15**. (Abbildung 40% Wahrscheinlichkeit für die Schwingungsellipsoide).

Die Anlagerung des Chelatliganden TMEDA führt in **15** zu einer trigonalbipyramidalen Koordinationssphäre, wobei die Unterschiede zwischen äquatorialen und axialen Bindung stark ausgeprägt sind. Während die In-C-Bindungslängen im Bereich der Erwartung liegen, ist der Wert von 234,1(3) pm für In1-N2 (eq) deutlich kürzer als In1-N1 (ax) mit 255,9(3) pm. Besonders deutlich wird das in der geweiteten Bindung In1-Cl1 von 261,74(9) pm, die schon deutlich die Tendenz zum Kation

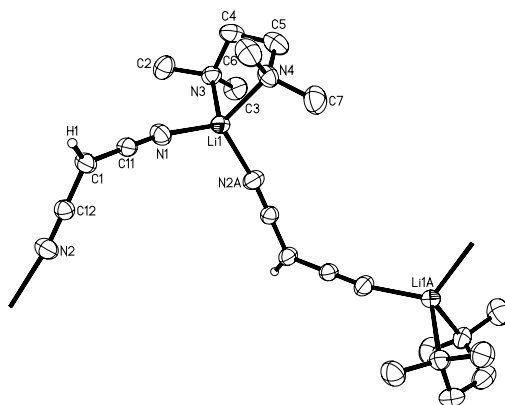
$[\text{Me}_2\text{In}(\text{TMEDA})]^+$ erkennen lässt. Zu erwarten für diese Bindung waren 240 pm. Dieser Effekt findet seine messtechnische Bestätigung in den IR- und RE-Spektren.

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (pm) und –winkeln (°) in **15**

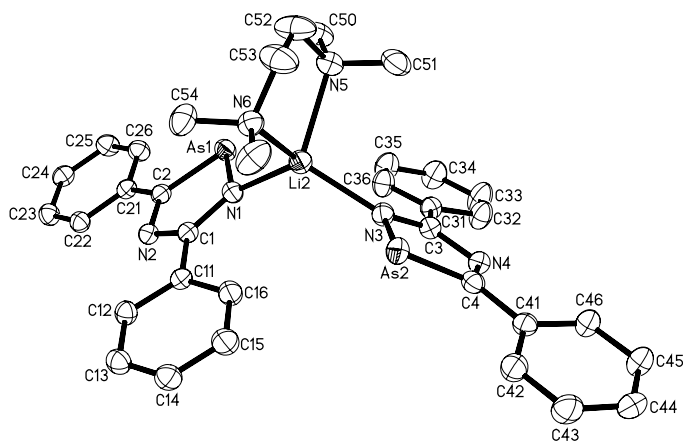
In1-Cl1	261,74(9)	Cl1-In1-N1	161,27(7)	N1-In1-C1	93,3(1)
In1-N1	255,9(3)	Cl1-In1-N2	87,02(6)	N1-In1-C2	91,3(1)
In1-N2	234,1(3)	Cl1-In1-C1	94,3(1)	N2-In1-C1	105,9(1)
In1-C1	216,6(3)	Cl1-In1-C2	94,4(1)	N2-In1-C2	115,7(1)
In1-C2	215,5(3)	N1-In1-N2	74,45(9)	C1-In1-C2	137,8(2)

III Zusammenfassung

${}^t\text{BuAsLi}_2$ hat einen stark basischen und nukleophilen Charakter. Der stark basische Charakter lässt eine Reaktion auf Nitrile unter Addition an die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung nur dann zu, wenn kein α -acides Proton vorliegt. Aus diesem Grund führt die Reaktion zwischen ${}^t\text{BuAsLi}_2$ und Malonsäuredinitril zum einfach lithiierten Anion **1**.

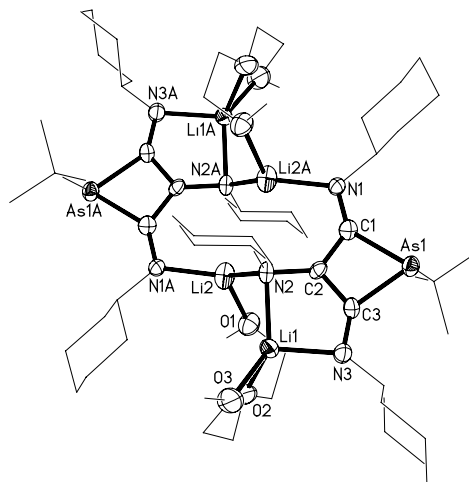
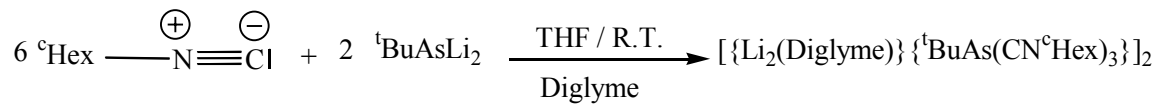


Wird ${}^t\text{BuAsLi}_2$ dagegen mit dem Nitril PhCN umgesetzt, wird ein Diazaarsolid **2** unter formalem Verlust von ${}^t\text{BuLi}$ und Aromatisierung aufgebaut (nur Anion gezeigt).

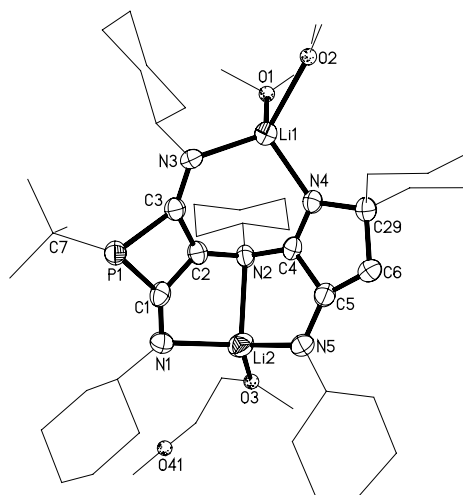


reich delokalisiert ist. Die zweite Ladung befindet sich formal am mittleren N-Atom.

Bei **3** handelt sich daher um vicinal dilithiiertes Amin.

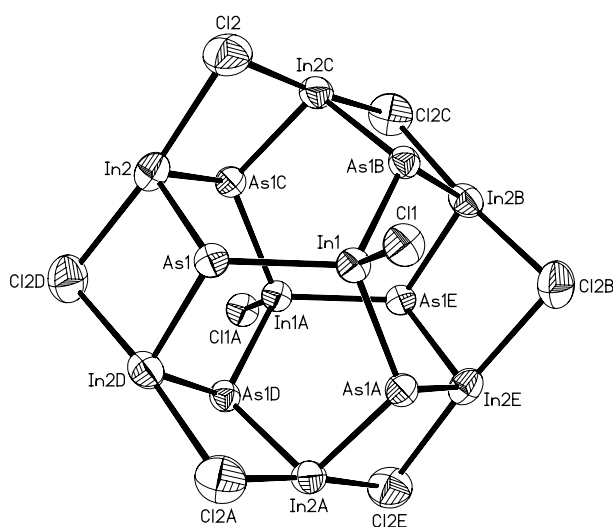


Wenn anstatt $^\text{t}\text{BuAsLi}_2$ $^\text{t}\text{BuPLi}_2$ verwendet wird, scheint das Zwischenprodukt so aggressiv zu sein, dass nach Trimerisierung noch zwei weitere Isonitril-Moleküle angegriffen werden, wobei sogar ein normalerweise basenstabiles H-Atom abstrahiert wird. Ein weiteres C-Atom, das nach unserer Ansicht aus einem weiteren Isonitril-Molekül stammt, setzt formal ein Nitren frei. Letztendlich führt die Umsetzung zu Produkt **4**.



Um zu einer Vergrößerung von M-E-Gerüsten (M: Metall der 13. Gruppe; E: As) zu gelangen, wurden Organometalldihalogenide und Metalltrihalogenide in verschiedenen Verhältnissen mit ${}^t\text{BuAsLi}_2$ versetzt. Im Folgenden beschreiben wir die Ergebnisse.

Die Reaktion von $\text{PhCH}_2\text{InCl}_2$ und InCl_3 mit ${}^t\text{BuAsLi}_2$ im molaren Verhältnis 6:2:6 ergibt das Komplexsalz **5**. Das Gerüst des Dianions in **5** läßt sich nicht auf einfache Weise ableiten; es besteht aus kondensierten Vier- und Sechsringen.

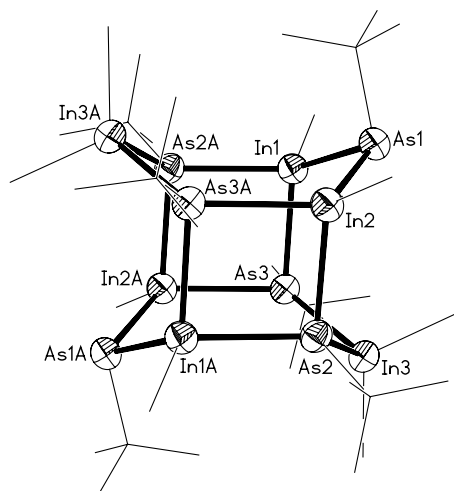


In der Reaktion zwischen Me_2InCl , MeInCl_2 und ${}^t\text{BuAsLi}_2$ im Verhältnis 2:4:6 fällt ein anionischer In-As-Käfig in **6** mit Asteran-Struktur an, die ihreseits von der Wurtzit-Struktur abgeleitet werden kann.

Eine ähnliche Reaktion nur mit unterschiedlichem Verhältnis der Reaktionspartner (2:6:6) führt erst nach Zusatz von ungetrocknetem THF zum achtkernigen Komplex **7**. Das Produkt des Umsatzes von MeInCl_2 und ${}^t\text{BuAsLi}_2$ im Verhältnis 1:1 ist ein gelbes Pulver, das bei Anwesenheit von wenig nicht getrocknetem THF zum neunkernigen Käfigmolekül **8** umgewandelt wird. Diese Komplex ist als Kombination von Heterocuban- und Wurtzit-Struktur aufzufassen. In Tab. 38 ist eine kleine Übersicht gezeigt.

Tabelle 41: Übersicht zur Synthese von In-As-Käfigmolekülen

Ausgangsverbindungen			Verhältnis	Produkt
PhCH ₂ InCl ₂	InCl ₃	^t BuAsLi ₂	6:2:6	[Li(THF) ₄] ₂ [(InCH ₂ Ph) ₆ (InCl) ₂ (^t BuAs) ₆] (5)
MeInCl ₂	Me ₂ InCl	^t BuAsLi ₂	4:2:6	[Li(DME) ₃] ₂ [(InMe ₂) ₂ (InMe) ₄ (^t BuAs) ₆]·2DME (6)
MeInCl ₂	Me ₂ InCl	^t BuAsLi ₂	6:2:6	[(InMe ₂) ₂ (InMe) ₆ (^t BuAs) ₆ (OH) ₂]·2THF (7)
MeInCl ₂	-	^t BuAsLi ₂	1:1	[(InMe) ₉ (^t BuAs) ₈ (OH) ₂]·2,5THF (8)

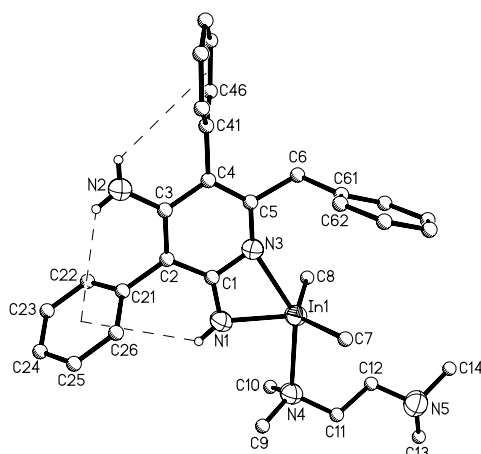


Die Molekülstruktur des Dianions in **6**

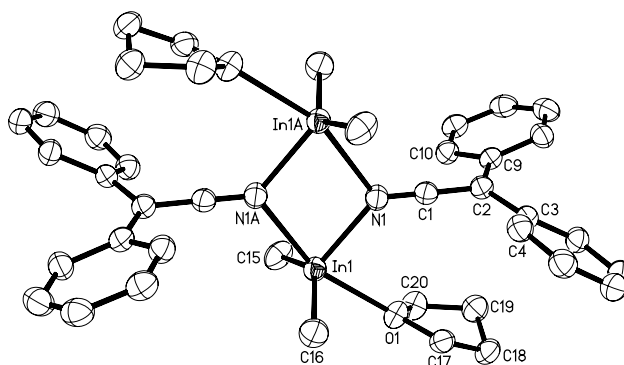
Wir wollten ein allgemeines Schema der Reaktionsfähigkeit von C-H-aciden Nitrilen in Gegenwart von Trimethylmetallanen ableiten. Beispielsweise wird bei der Reaktion von InMe₃ mit CH₃CN langsame Gasentwicklung beobachtet (CH₄), die sich durch Zusatz von CsF deutlich steigern lässt. Diese nachgewiesene metallzentrierte katalytische Trimerisierung von Acetonitril führt in mittlerer bis gute Ausbeute zu den Metalladiazinen

$[\text{Me}_2\text{M}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) [45-47]. Aber wenn ein bzw. zwei Protonen im CH_3CN mit anderen Substituenten wie Phenyl-Gruppen (PhCH_2CN und Ph_2CHCN) ersetzt wird bzw. werden, ändert sich der Acidität des Nitrils und natürlich dessen Reaktivität.

Es gelang aber PhCH_2CN und Ph_2CHCN , also die beiden phenylsubstituierten Derivate des Acetonitrils, einer gezielten Reaktion zu unterwerfen. Wird im ersten Fall InMe_3 mit drei Äquivalenten Benzylnitril versetzt, so kommt es unter Abspaltung eines Moleküls Methan zur gewünschten Trimerisierung (**9**). Hier wurde allerdings ein anderes Gerüst als das im Metalladiazin aufgebaut, da nur zwei Protonen pro Nitril für eine Abstraktion bzw. H-Verschiebung zur Verfügung stehen.

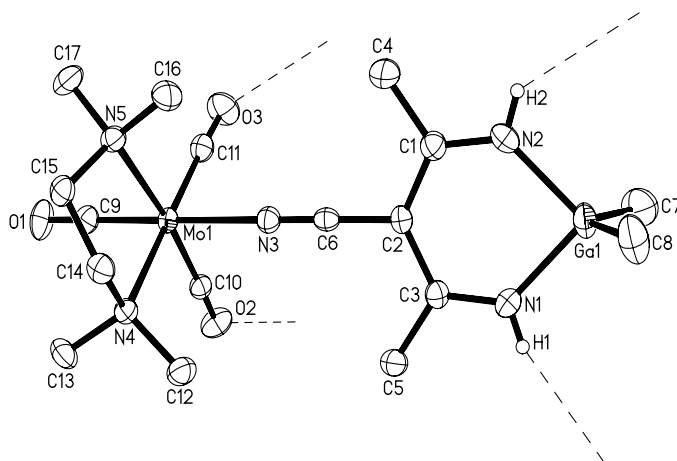


Die Reaktion von Ph_2CHCN mit InMe_3 unter den gleichen Bedingungen wie die vorherigen Reaktion zu **9** bleibt bei der Bildung eines metallsubstituierten Ketenimins **10** stehen. Auch mit GaMe_3 ist die gezeigte Umsetzung möglich. Eine Möglichkeit in beiden Fällen auf andere Weise zum Ziel zu kommen, ist die Lithiierung von Ph_2CHCN und nachfolgender Metathesereaktion mit Me_2GaCl oder Me_2InCl .



Da Heterocyclen wie $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ bieten als 6π - Elektronensysteme die Möglichkeit zum Aufbau von Sandwich- oder Halbsandwichverbindungen. Dafür haben wir Carbonylkomplexe wie $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ oder $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ eingesetzt, um durch Austausch der schwachgebundene Acetonitril-Liganden zu entsprechenden Verbindungen zu gelangen.

In Mo-Fall ist anscheinend die Nitrilgruppe des Heterocyclus attraktiver als das π -Elektronensystem und es bildet sich der σ -Komplex **12** mit dem Komplexfragment $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TMEDA})]$ und facialear Anordnung der CO-Liganden.



Die entsprechende Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ergibt nicht den gewünschten Komplex, sondern ein Produkt, das unter Verdrängung dreier Acetonitril-Liganden und Ersatz gegen TMEDA und einen Carbonyl-Liganden $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$ (**13**) ergibt.

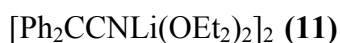
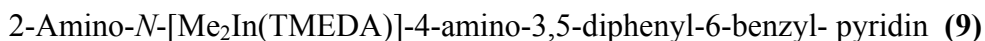
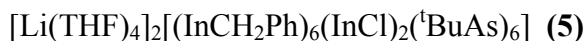
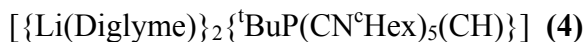
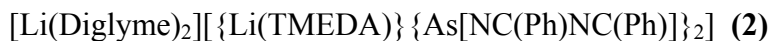
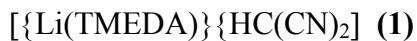
Eines unserer Hauptanliegen waren Ausnutzung des Synthesepotential des dilithiierten Heterocycluses $[\text{Me}_2\text{M}\{\text{LiNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$, da eine Lithiierung mit anschließender Silylierung beim Gallium-haltigen Derivat ohne Probleme läuft [72].

$[\text{Me}_2\text{M}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ wurde dilithiiert und mit den Elektrophilen Me_2SiCl_2 und InCl_3 umgesetzt.

Bei der Umsetzung mit Me_2SiCl_2 stellte sich aber heraus, dass die Me_2Ga -Einheit aus dem Heterocyclus herausgelöst wurde und $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ (**14**) isoliert wurde, während bei $[\text{Me}_2\text{InCl}(\text{TMEDA})]$ (**15**) Methylgruppen vom Ga-Heterocyclus auf InCl_3 übertragen wurden.

IV **Schlußbemerkung**

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese, Eigenschaften und Reaktionsverhalten folgender Verbindungen:



V Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethoden

Die Ausgangs- und Zielverbindungen sind teilweise hygroskopisch, hydrolyse- oder oxidationsempfindlich. Daher werden alle Arbeiten unter Luftausschluss und Verwendung von 99,998%igem Argon (Messer Griesheim) als Inertgas durchgeführt. Die Apparaturen werden zweimal im Hochvakuum ausgeheizt und mit Inertgas befüllt. Eine Drehschieberölpumpe erzeugt das Feinvakuum von minimal 10^{-3} Torr.

Glasgeräte werden mit ethanolischer Kaliumhydroxidlösung, dann mit verdünnter Salpetersäure und entsalztem Wasser gereinigt.

2. Spektroskopische und analytische Methoden

Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden nach Dr. Tottoli im unter Argon abgeschmolzen, geschlossenen Rohr bestimmt.

Infrarotspektroskopie

Die Spektren wurden als Nujolverreibungen zwischen Cäsiumiodid oder Polyethylenplatten am FT-IR Gerät IFS-88 FT der Firma Bruker aufgenommen. Paraffinöl (Nujol) wurde entgast und über Molsieb (3°A) aufbewahrt.

Ramanspektroskopie

Für die Raman-Spektren (RE) wurde ein Spektrometer der Firma Jobin Yvon (LABRAM) HR 800; He-Ne-Laser; (633 nm) verwendet.

Kernresonanzspektroskopie

Die Proben wurden unter Argon abgefüllt, die NMR-Rohre abgeschmolzen. Für die Messungen standen die Brukerspektrometer AC 300, AM 400 und AM 500 zur Verfügung. Das jeweilige deuterierte Lösungsmittel diente als internes Locksignal. Die Messfrequenzen und externen Standards waren:

^1H : 300,133 MHz, TMS

^{13}C : 75,469 MHz, TMS

^{31}P : 202,456 MHz, H_3PO_4

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an den Geräten Varian MAT CH 7a oder MAT 711 aufgenommen. Es handelt sich um Elektronenstoßionisationsspektren bei 70 eV. Für einkernige Galliumfragmente sind die Verhältnisse m/z für das Isotop ^{69}Ga für Zweikernige die Summe der Isotop $^{69}\text{Ga}/^{70}\text{Ga}$ angegeben. Weiter sind die Werte für die Isotope ^{35}Cl , ^{79}Br und ^{115}In angegeben.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen erfolgten durch Verbrennung nach Dumas. Die Proben wurden dazu in Zinntiegel abgefüllt und kaltverschweißt.

Röntgenstrukturanalysen

Die Einkristallaufnahmen wurden mit dem Stoe-Flächendetektor-Systemen IPDS I und IPDS II, (MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator) durchgeführt.

Folgende Rechenprogramme wurden benutzt : SHELXL-97 [78], SIR-92 [79] und SHELXS-97 [80].

3. Lösungsmittel und Sorbentien

Die Trocknung der verwendeten Lösungsmittel erfolgt nach den üblichen Methoden [81]. Diethylether, ⁿPentan und ⁿHexan werden über CaCl_2 vertrocknet, dann einige Tage in einer Umlaufdestillationsapparatur über einer Kalium-Natrium-Legierung unter Rückfluß erhitzt, dann destilliert und unter Argon aufbewahrt. Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan werden ohne Vortrocknen analog mit Kalium-Natrium-Legierung, Toluol nur mit Natrium und Acetonitril mit Calciumhydrid behandelt. TMEDA wird über KOH vertrocknet, dann einige Tage in einer Umlaufdestillationsapparatur über CaH_2 unter Rückfluß erhitzt, destilliert und unter Argon aufbewahrt. Diglyme wird so wie TMEDA behandelt, außer dass es nicht vertrocknet wird. Xylol wird über CaH_2 getrocknet.

Die NMR-Lösungsmittel (Merk) C_6D_6 werden lediglich durch dreimaliges Einfrieren und Anlegen von Vakuum entgast und über Natrium aufbewahrt. THF-d_8 wird analog THF behandelt.

4. Reagenzien

CsF, CsBr

Die Salze (Merk-Schuchardt) werden bei 100°C 24 h am Ölpumpenvakuum getrocknet.

PhCN, PhCH₂CN, NC(C₆H₁₁), Me₂SiCl₂

Alle diese käufliche Produkte werden vor der Verwendung unter destilliert Argon aufbewahrt.

Ph₂CHCN, CH(CN)₂

Die beide käufliche Verbindungen werden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

InMe₃, GaMe₃, ^tBuAsH₂

Die Substanzen wurden großzügigerweise vom Arbeitskreis Prof. Dr. J. Lorberth gespendet. Ihm sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

Die donorlösungsmittelfreien Metallane wurden durch Umsetzung von Methylthiumlösung (Hexan) und dem entsprechenden Trichlorid in Toluol erhalten. Sie können leicht aus der Reaktionslösung herausdestilliert werden.

InCl₃

Metallisches Indium (Aldrich, unbehandelt) wird im Quarzrohr bei 600°C mit Chlorgas, das mit P₄O₁₀ und Konz. H₂SO₄ getrocknet wird, zur Reaktion gebracht. Im Vorlagekolben erhält man das farblose Indiumtrichlorid als Sublimat [82].

GaCl₃

Metallisches Gallium (Aldrich, unbehandelt) wird im Glasrohr vorlegt und reagiert mit HCl-Gas, das nicht getrocknet wird, bei 200°C. Man fängt das Galliumtrichlorid als farbloses Sublimat in der Vorlage auf [83].

MeInCl₂ [84], Me₂InCl [85], Me₂GaCl [85]

Die Darstellung von alle drei Substanzen erfolgt nach obengegebene Literaturstelle.

PhCH₂InCl₂

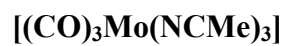
Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an [84] und analog der des **MeInCl₂**.

^tBuAsLi₂

^tBuAsH₂ wird durch ⁿBuLi-Lösung (1,6 M) in ⁿHexan dilithiiert [33].



Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an [33] und analog der des **$t\text{BuAsLi}_2$** .



Die Darstellung erfolgt nach [86].



Die Darstellung erfolgt in Anlehnung an [86].

5. Präparate und Synthesen

5.1. Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{HC}(\text{CN})_2\}]$ (1)

Einer Lösung von 0,35 g (5,30 mmol) $(\text{NC})_2\text{CH}_2$ in 10 ml THF wird zu einem Gemisch von 0,78 g (5,34 mmol) $^t\text{BuAsLi}_2$ in 20 ml THF bei Zimmertemperatur getropft. Die Mischung wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird eingeeengt, abfiltriert, mit 3-4 ml TMEDA überschichtet, auf -70° (durch Stickstoff) gekühlt und im Tiefkühlschrank bei -25°C gelagert. Nach 4-5 Stunden können farblose Platten isoliert werden.

Ausbeute: 0,54 g (53,7% d. Th.).

Schmp.: 115°C .

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{LiN}_4$ (188,23): C (46,00, 57,43); H (7,77, 9,10); N (19,65, 29,77); Li (4,61, 3,69).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 1,36 (s, 1 H, CCHC); 2,16 (s, 12 H, CH_3N); 2,32 (s, 4 H, CH_2N).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): 1,6 (CCHC); 46,2 (CH_3N); 58,6 (CH_2N); 131,4 (NCCH).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 116 (13) $(\text{TMEDA})^+$; 72 (2) $(\text{C}_3\text{HN}_2\text{Li})^+$; 58 (100) $(\text{Me}_2\text{NCH}_2)^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2791 m; 2129 s ($\nu_{\text{CC}\equiv\text{N}}$); 2108 s ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$); 1460 s ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$); 1408 w; 1378 m; 1353 m; 1340 m; 1290 m; 1252 m; 1179 m; 1157 m; 1130m; 1097 w; 1065 m; 1036 m; 1020 m; 950 m; 790 m; 772 m; 715 w; 646 w; 582 w; 541 w; 463 m; 377 w; 333 w; 200 vw; 122 w.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 1466 m; 1443 m; 1159 s; 1028 vw; 1025 w; 988 vw; 940 w; 822 w; 792 m; 771 m; 646 m; 526 m; 436 vw; 359 w; 291 w; 201 s; 128 s.

5.2. Darstellung von $[\text{Li}(\text{Diglyme})_2][\text{Li}(\text{TMEDA})\{\text{As}[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})]\}_2]$ (2)

1,65 ml (1,65 g, 16 mmol) PhCN werden zu einer Mischung von 2,33 g (16 mmol) $^t\text{BuAsLi}_2$ in 40 ml THF bei 0°C getropft und 2 h gerührt. Das Lösungsmittel wird dann unter Rühren innerhalb von 16 h auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend eingeeengt und 5 ml Diglyme zugegeben. Nach 3 Tagen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in 15 ml DME aufgenommen und abfiltriert. Das Filtrat wird mit wenig TMEDA überschichtet. Die Mischung wird auf –70°C (durch Stickstoff) gekühlt, und im Tiefkühlschrank bei –25°C ruhig gestellt. Nach wenigen Tagen fallen gelbe, plattenförmige Kristalle aus.

Ausbeute: 3,2 g (41,7% d. Th.).

Schmp.: 118°C.

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{46}\text{H}_{64}\text{As}_2\text{Li}_2\text{N}_6\text{O}_6$ (960,71): C (56,01, 57,50); H (5,26, 6,71); N (8,32, 8,75) As (17,84, 15,60); Li (2,08, 1,44).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 2,01 (s, 6 H, CH_3N); 2,16 (s, 4 H, CH_2N); 3,13 (s, 12 H, CH_3O); 3,30 (m, 8 H, CH_3OCH_2); 3,37 (m, 8 H, CH_2OCH_2); 6,88 - 7,10, 7,83 - 8,23 (m, 20 H, C_6H_5).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): 46,1 (CH_3N); 58,8 (CH_2N); 71,3 (CH_3O); 72,7, 72,8 (CH_3OCH_2 , CH_2OCH_2); 125,8, 125,9, 125,9, 127,9, 128,3, 128,4, 142,4, 144,1 (C_6H_5); 166,1 (AsCN); 204,1 (NCN).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 282 (17) ($\text{As}[\text{NC}(\text{Ph})\text{NC}(\text{Ph})]^\dagger$); 224 (3); 179 (9) ($\text{As}(\text{CN})\text{Ph}^\dagger$); 121 (15); 116 (7) ($(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2^\dagger$); 103 (61) (PhCN^\dagger); 89 (29) ($(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}^\dagger$); 78 (30) (Ph^\dagger); 58 (100) ($\text{Me}_2\text{NCH}_2^\dagger$).

IR (Nujol, cm^{-1}): 1591 w ($\nu\text{C}=\text{N}_{\text{Ring}}$); 1461 s; 1377 s; 1349 w; 1288 w; 1272 w; 1245 w; 1220 w; 1199 w; 1110 m; 1082 m; 1015 w; 974 w; 946 w; 886 w; 867 w; 835 w; 780 w; 760 m; 737 w; 708 w; 691 m ($\nu\text{AsCN}_{\text{Ring}}$); 656 w ($\nu\text{AsNC}_{\text{Ring}}$); 564 w; 545 w; 503 w; 468 w; 440 w; 351 w; 303 w; 200 vw; 185 vw; 163 vw; 106 vw.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 1597 s; 1493 w; 1363 s; 1319 m; 1222 w; 1172 vw; 1000 s; 890 w; 688 w; 319 w.

5.3. Darstellung von $[\{\text{Li}_2(\text{Diglyme})\}\{\text{BuAs}(\text{CN}^{\text{cHex}})_3\}]_2$ (3)

Zu 1,96 g (13,50 mmol) $^t\text{BuAsLi}_2$ in 50 ml THF werden in 1,65 ml (1,47 g, 13,46 mmol) NC^{cHex} bei Zimmertemperatur getropft. Die Mischung wird 48 h bei R.T. gerührt. Dann wird die rot-braunen Reaktionslösung eingeeengt, abfiltriert und die Lösung mit 5 ml Cyclohexan und einigen Tropfen Diglyme überschichtet. Das Produkt kristallisiert nach einigen Tagen bei -25°C als gelben Plättchen.

Ausbeute: 3,1 g (50% d. Th.).

Schmp.: 190°C

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{62}\text{H}_{112}\text{As}_2\text{Li}_4\text{N}_6\text{O}_6$ (1215,21): C (52,55, 61,27); H (8,05, 9,29); N (5,77, 6,90); As (9,51, 12,33); Li (2,63, 2,28).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 0,83 - 1,77 (m, 30 H, CH_2); 1,48 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 2,69, 3,24 (s, 2 H, 1 H, CH); 3,33 (s, 6 H, OCH_3); 3,75 (m, 4 H, CH_2OCH_3); 3,48 (m, 4 H, CH_2OCH_2)

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): 26,1, 26,2, 26,3, 27,2, 27,4, 34,3, 37,4, 38,0 (CH_2); 31,0 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 31,4 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 56,1, 68,0 (CH); 27,6, 113,7 (AsCN); 58,8 (OCH_3); 71,3 (CH_2OCH_2); 72,8 (CH_2OCH_3).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 404 (49); 402 (34) ($\text{As}(\text{CN}^{\text{cHex}})_3$) $^+$; 295 (56); 293 (38) ($^t\text{BuAsC}_3\text{N}_3^{\text{cHex}}$) $^+$; 131 (12); 110 (17) ($^{\text{cHex}}\text{NC}$) $^+$; 98 (9); 83 (29) ($^{\text{cHex}}$) $^+$; 59 (100); 58 (55); 57 (95) ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) $^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 1595 w ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1575 w ($\nu\text{C}=\text{N}$); 1522 m ($\nu\text{C}=\text{C}$, allylisch); 1465 s; 1376 m; 1355 m; 1340 m; 1302 m; 1257 w; 1239 w; 1197 w; 1149 w; 1125 m; 1098 m; 1078 m; 1025 m; 985 m; 935 m; 888 w; 866 m; 847 w; 819 vw; 805 vw; 723 w; 672

vw; 579 w (vAsC); 548 m (vAsC_{Ring}); 523 m (vAsC_{Ring}); 465 w; 427 w; 400 w; 352 vm;
252 vw; 225 vw; 183 w; 124 vw.

5.4. Darstellung von $[\{\text{Li}(\text{DME})\}_2\{\text{}^t\text{BuP}(\text{CN}^{\text{c}}\text{Hex})_5(\text{CH})\}]$ (4)

2,2 g (24,42 mmol) ${}^t\text{BuPH}_2$ werden in 40 ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Innerhalb 2 h werden 30,52 ml (3,13 g, 48,83 mmol) einer 1.6 M ${}^n\text{BuLi}$ -Lösung in ${}^n\text{Hexan}$ getropft. Es wird 2 h unter Rückfluss nachgerührt und gekocht. Anschließend wird die Mischung bis auf 10 ml eingeeengt und filtriert. Das Filtrat wird anschließend mit etwa 30 ml ${}^n\text{Pentan}$ gewaschen, erneut abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das ${}^t\text{BuPLi}_2$ wird unter Argon aufbewahrt [33].

Zu 0,7 g (6,86 mmol) ${}^t\text{BuPLi}_2$ in 30 ml THF wird einer THF-Lösung mit 2,5 ml (2,25 g, 20,61 mmol) $\text{NC}^{\text{c}}\text{Hex}$ innerhalb 30 min. getropft. Die Farbe der Reaktionsmischung verändert sich sofort zu dunkelbraun. Es wird noch 5 h bei R.T. nachgerührt. Das Lösungsmittel wird auf 15 ml im Vakuum eingeeengt, abfiltriert, und 10 ml DME versetzt. Die Verbindung kristallisiert innerhalb einiger Wochen in Form von kleinen gelben Plättchen bei -25°C .

Ausbeute: 1,8 g (69,8% d. Th.).

Schmp.: 210°C

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{48}\text{H}_{84}\text{Li}_2\text{N}_5\text{O}_4\text{P}$ (840,08): C (63,10, 68,62); H (9,19, 10,52); N (8,32, 8,34) P (3,95, 3,69); Li (2,80, 1,65).

${}^1\text{H}$ -NMR (THF- d_8 , ppm): 0,97 - 2,15 (m, 50 H, CH_2); 1,00 (s, 9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 3,20, 4,60, 5,01 (m; 2 H, 1 H, 1 H; CH von ${}^{\text{c}}\text{Hex}$); 3,27 (s, 12 H, CH_3OCH_2); 3,43 (s, 8 H, CH_3OCH_2); 5,60 (s, 1 H, CH vom Fünfring).

${}^{13}\text{C}$ -NMR (THF- d_8 , ppm): 26,2, 26,4, 26,5, 26,9, 26,97, 27,1, 27,2, 31,1, 31,7, 34,6, 36,9, 37,3, 38,2, 38,6, 39,1 (CH_2); 29,7 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 31,7 ($(\text{CH}_3)_3\text{C}$); 57,0, 65,1, 68,2 (2 CH, 1 CH, 1 CH von ${}^{\text{c}}\text{Hex}$); 58,8 (CH_3OCH_2); 72,8 (CH_3OCH_2); 73,9 (C29 vom Fünf-

ring); 94,9 (CH vom Fünfring); 106,6, 166, 166,9 (PC₃); 148,7 (C5 vom Fünfring); 177,1 (C4 vom Fünfring).

³¹P-NMR (THF-d₈, ppm): 41,4 (^tBuP).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 645 (19) ; 588 (99.6) ; 548 (47) ; 491 (100) ; 409 (82) ; 382 (11) ; 300 (16) ; 208 (11) ; 110 (28) (^cHexNC)⁺ ; 98 (9) (^cHexN)⁺ ; 89 (3) (^tBuP)⁺ ; 84 (5) (^cHex)⁺ ; 57 (17) (^tBu)⁺ ; 45 (37) (CH₃OCH₂)⁺.

IR (Nujol, cm⁻¹): 1592 w (νC=N); 1573 w (νC=N); 1576 m; 1528 m (νC=C); 1462 s; 1377 s; 1270 w; 1238 w; 1062 w; 969 w; 916 w; 890 w; 723 m; 669 w (νPC); 605 vw; 524 w; 477 w; 456 w; 283 vw; 253 vw; 207 vw; 173 vw; 151 w; 122 w.

5.5. Darstellung von [Li(THF)₄]₂[(ClInCH₂Ph)₆(InCl)₂(^tBuAs)₆] (5)

2,37 g (8,6 mmol) PhCH₂InCl und 0,63 g (2.9 mmol) InCl₃ werden in 20 ml Et₂O gelöst und mit einer Suspension von 1,66 g (11,4 mmol) ^tBuAsLi₂ in 20 ml Et₂O versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Die dunkelgelbe Reaktionsmischung wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand in 20 ml THF aufgenommen. Es werden etwa 3 ml Xylol zugesetzt und die Lösung mehrere Tage bei -25°C gelagert. **5** kristallisiert dabei in Form kleiner gelber Quader. Aus der Mutterlauge kann weiteres Kristallmaterial gewonnen werden.

Ausbeute: 1,8 g (35% d. Th. bezogen auf ^tBuAsLi₂, erste Kristallfraktion).

Schmp.: 150°C.

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): C₇₄H₁₁₂As₆Cl₈In₈O₂ (2685,40): C (32,92, 33,10); H (4,36, 4,20); Cl (10,45, 10,56).

¹H-NMR (THF-d₈, ppm): 1,38 (s, 54 H, CCH₃); 1,73 (m, 8 H, CH₂CH₂O); 2,25 (s, 12 H, PhCH₂); 3,57 (m, 8 H, CH₂CH₂O); 6,78 - 7,24 (m, 30 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (THF-d₈, ppm): 25,7 (PhCH₂); 26,3 (CH₂CH₂O); 36,0 (CCH₃); 36,5 (CCH₃); 68,1 (CH₂CH₂O); 122,8 (p-C); 128,5 (o-C); 128,8 (m-C); 145,4 (CH₂C).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 405 (1) $((C_5H_7)PhCH_2InAs^tBu)^+$; 349 (38) $(PhCH_2(C_5H_8)InAs)^+$; 258 (100) $(C_5H_8InAs)^+$; 181 (58) $(PhCH_2CH_2Ph-H)^+$; 150 (3) $(InCl)^+$; 133 (2) $(HAs^tBu)^+$; 115 (7) $(In)^+$; 91 (89) $(C_7H_7)^+$; 75 (4) $(As)^+$; 57 (15) $(C_4H_7)^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 1595 m; 1489 m; 1207 m; 1147 s; 1043 m; 889 w; 797 w; 751 m; 695 m; 538 w; 429 m (νInC); 395 m; 277 m ($\nu InAs_{Gerüst}$); 215 m ($\nu InCl_{Gerüst}$); 197 m ($\nu InCl_{Gerüst}$, $\nu InAs_{Gerüst}$); 145 w; 113 vw.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 1600 w; 1492 vw; 1211 m; 1184 vw; 1153 w; 1071 s; 1002 s; 803 m; 688 vw; 556 vs (νAsC); 521 s; 433 s (νInC); 318 sh ($\nu InAs_{Gerüst}$); 301 m ($\nu InAs_{Gerüst}$); 239 sh ($\nu InCl_{Gerüst}$); 222 w ($\nu InCl_{Gerüst}$, $\nu InAs_{Gerüst}$).

5.6. Darstellung von $[Li(DME)_3]_2[(InMe)_2(InMe)_4(^tBuAs)_6] \cdot 2 DME$ (6)

0,22 g (1,2 mmol) Me_2InCl und 0,48 g (2,4 mmol) $MeInCl_2$ werden in 50 ml Et_2O gelöst und mit 0,53 g (3,6 mmol) tBuAsLi_2 , suspendiert in 10 ml Et_2O , bei 20°C versetzt. Die Mischung färbt sich dunkelgelb und wird 24 h bei 20°C nachgerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Feststoff wird mit 20 ml THF und 5 ml DME aufgenommen. Innerhalb einer Woche fallen bei -25°C farblose kleine Quader von **6** aus. Aus der Mutterlauge kann weiteres Kristallmaterial gewonnen werden.

Ausbeute: 0,56 g (40% d. Th. bezogen auf tBuAsLi_2 , erste Kristallfraktion).

Schmp.: 290°C (Zers.).

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $C_{64}H_{158}As_6In_6Li_2O_{16}$ (1336,26): C (33,24, 32,90); H (6,87, 6,82).

1H -NMR (THF- d_8 , ppm): -0,17, -0,14 (s, 24 H, $InCH_3$, $In(CH_3)_2$); 1,43 (s, br, 54 H, CCH_3); 3,31 (m, 48 H, OCH_3); 3,47 (s, 32 H, OCH_2).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -7,1 (br, $InCH_3, In(CH_3)_2$); 36,2, 36,9 (CCH_3); 36,5, 37,1 (CCH_3); 58,8 (OCH_3); 72,6 (OCH_2).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 732 (2) ($\text{In}_3\text{As}_3^t\text{Bu}_2\text{Me}_3\text{H}_3$)⁺; 675 (1) ($\text{In}_3\text{As}_3^t\text{BuMe}_3\text{H}_3$)⁺; 573 (2) ($\text{In}_3\text{As}_3\text{H}_3$)⁺; 221 (1) (Me_2InAsH)⁺; 207 (14) (As_2^tBu)⁺; 145 (31) (InMe_2)⁺; 115 (3) (In)⁺; 75 (35) (As)⁺; 57 (100) (C_4H_9)⁺.

IR (Nujol, cm⁻¹): 1358 s; 1313 vw; 1261 s; 1245 m; 1191 m; 1156 s; 1192 m; 1081 vs; 1018 m; 966 m; 868 m; 843 w; 809 w; 770 w; 678 s; 473 s (νInC); 454 s (νInC); 400 m (sh); 334 w (br, $\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 300 w (br, $\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 195 s ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 146 m.

RE (Kristallin, cm⁻¹): 2954 w; 2901 m; 2878 m; 2852 m; 1461 w; 1438 w; 1163 vs; 1129 s; 1027 vw; 937 vw; 876 m; 812 m; 665 vw (br); 526 vs (νInC); 466 vs (νInC); 300 ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 213 vw ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 175 vw.

5.7. Darstellung von $[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_6(^t\text{BuAs})_6(\text{OH})_2] \cdot 2 \text{ THF (7)}$

0,41 g (2,3 mmol) Me_2InCl und 1,37 g (6,8 mmol) MeInCl_2 werden in 20 ml Et_2O gelöst und mit 1,33 g (9,1 mmol) $^t\text{BuAsLi}_2$, suspendiert in 15 ml Et_2O , bei 20°C versetzt. Die Mischung verfärbt sich zu dunkelbraun und wird 12 h bei 20°C nachgerührt, filtriert und im Vakuum zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 20 ml THF und 5 ml DME aufgenommen. Trotz Lagerung bei -25°C und Übersichten mit ⁿPentan fällt nur mikrokristallines beiges Pulver an. Erst nach Zugabe von etwas ungetrocknetem THF und erneuter Abkühlung auf -25°C werden farblose Plättchen von **7** erhalten.

Ausbeute: 1,92 g (62% d. Th. bezogen auf $^t\text{BuAsLi}_2$).

Schmp.: 282°C (Zers.).

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{42}\text{H}_{102}\text{As}_6\text{In}_8\text{O}_4$ (2039,43): C (23,92, 24,35); H (5,23, 5,04); As (22,16, 22,04).

¹H-NMR (THF-d₈, ppm): -0,11 (s, 12 H, $\text{OIn}(\text{CH}_3)_2$); 0,11 (s, 12 H, InCH_3); 0,13 (s, 6 H, OInCH_3); 1,58 (s, 54 H, CCH_3); 1,80 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 3,61 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); Signal OH nicht zuzuordnen.

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -2,2, -1,35, -0,74 (br, InCH_3); 26,3 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 36,2, 36,9 (CCH_3); 36,3, 38,9 (CCH_3); 68,1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 307 (2) (In_2AsH_2) $^+$; 72 (7) (THF) $^+$; 57 (10) (^tBu) $^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 3670 w (νOH); 1363 s; 1261 vw; 1156 vs; 1112 w; 1074 vw; 1017 w; 932 w; 805 vw; 692 s (br.); 484 s (νInC); 463, sh, (νInC); 397 vw; 291 m ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 199 s ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 155 vw; 123 vw; 105 vw.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 2919 m; 2912 m; 2883 m; 2859 m; 1463 vw; 1439 vw; 1364 vw; 1284 vw; 1237 vw; 1204 vw; 1161 vs; 1150 vs; 1020 vw; 934 vw; 807 m; 694 vw; 523 vs (νInC , νInO); 490 vs (νInC); 478 vs (νInC); 394 vw; 298 m ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$); 201 w ($\nu\text{InAs}_{\text{Gerüst}}$).

5.8. Darstellung von $[(\text{InMe})_9(^t\text{BuAs})_8(\text{OH})_2] \cdot 2.5 \text{ THF}$ (8)

0,91 g (4,5 mmol) MeInCl_2 werden in 25 ml Et_2O gelöst und 0,66 g (4,5 mmol) $^t\text{BuAsLi}_2$, gelöst in 25 ml Et_2O , bei 25 °C zugegeben. Die Mischung verfärbt sich dunkelbraun und wird 12 h nachgerührt, filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mit 10 ml THF und 5 ml DME aufgenommen und bei -25°C gelagert. Erst nachdem geringe Menge ungetrocknetes THF zugesetzt und erneut auf -25°C abgekühlt wurde, konnten nach wenigen Tagen kleine gelbe Plättchen isoliert werden.

Ausbeute: 0,93 g (67% d. Th. bezogen auf $^t\text{BuAsLi}_2$).

Schmp.: 270°C (Zers.).

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{51}\text{H}_{121}\text{As}_8\text{In}_9\text{O}_{4.5}$ (19514,02): C (24,69, 25,11); H (4,72, 5,00); As (24,61, 24,57).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): -0,14 (s, 6 H, InCH_3); -0,12 (s, 3 H, InCH_3); 0,02 (s, 3H, InCH_3); 0,05 (s, 6 H, InCH_3); 0,10 (s, 3 H, InCH_3); 0,12 (s, 6 H, InCH_3); 1,42 (s, 9H, CCH_3); 1,49 (s, 9 H, CCH_3); 1,50 (s, 9 H, CCH_3); 1,53 (s, 18 H, CCH_3); 1,59 (s, 9 H,

CCH₃); 1,64 (s, 18 H, CCH₃); 1,78 (m, 10 H, CH₂CH₂O); 3,58 (m, 10 H, CH₂CH₂O);
Signal von OH nicht zuzuordnen.

¹³C-NMR (THF-d₈, ppm): -2,7 (br), -2,4 (br), -2,2 (br), -0,7, 0,0 (InCH₃); 26,3 (CH₂-CH₂O); 36,0, 36,2, 36,3, 36,9, 37,2, 37,3 ((CH₃)₃C); 38,1, 38,5, 38,6, 38,9, 39,0, 39,1 ((CH₃)₃C); 67,8 (CH₂CH₂O).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 72 (4) (THF)⁺; 57 (23) (tBu)⁺.

IR (Nujol, cm⁻¹): 3566 vw (νOH); 1363 s; 1261 s; 1155 s; 1095 m (br); 1017 m (br); 802 m; 690 m; 482 m (br, νInC); 463 m (νInC); 442 w; 376 m (br.); 325 (νInAsGerüst); 302 m (νInAsGerüst); 280 m (νInAsGerüst); 226 w (νInAsGerüst); 180 s; 132 s.

RE (Kristallin, cm⁻¹): 2918 m; 2882 m; 2858 m; 1462 vw; 1437 vw; 1365 vw; 1206 vw; 1163 s; 1153 s; 1018 vw; 936 vw; 810 m; 688 vw (br.); 586 vw (br.); 524 s (νInC, νInO); 482 s (νInC); 396 vw; 297 m (νInAsGerüst); 275 vw (νInAsGerüst); 202 w (νInAsGerüst); 183 m; 163 m; 117 vs.

5.9. Darstellung von 2-Amino-N-[Me₂In(TMEDA)]-4-amino-3,5-diphenyl-6-benzylpyridin (9)

Zu einer Lösung von 1,17 g (7,32 mmol) InMe₃ in 40 ml Toluol werden 0,84 ml (0,86 g, 7,34 mmol) PhCH₂CN getropft. Das Gemisch wird 5 Tage unter Rückfluss bei 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung abfiltriert und eingeeengt.

Es wird dannach eine geringe Menge TMEDA überschichtet. Bei -20°C fallen nach einem Monat farblose Kristalle aus.

Ausbeute: 0,73 g (42.4% d. Th.).

Schmp.: >310°C (Zers.).

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): C₃₉H₅₀N₅In (703,68); C (66,37, 66,57); H (6,98, 7,16); N (9,91, 9,95).

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8 , ppm): 0,01 (s, 6 H, CH_3In); 1,64 (s, 2 H, CH_2Ph); 2,5 (s, br, 12 H, NCH_3); 3,11 (m, 4 H, NCH_2); 4,40 (s, 2 H, NH_2); 5,71 (s, br, 1 H, NH); 6,93 - 7,37 (m, 15 H, C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8 , ppm): 0,69 (CH_3In); 41,3 (NCH_2); 42,5 (CH_2Ph); 47,1 (NCH_3); 125,9, 127,7, 128,0 (**p**- C_6H_5); 128,2, 129,4, 129,6, 130,2, 131,6, 132,1 (**o**-, **m**- C_6H_5); 129,5, 136,9, 138,5 (**i**- C_6H_5); 141,9 ($\text{H}_2\text{NCC(Ph)CCH}_2\text{Ph}$, Pyridin); 150,2 (H_2NCCCNH , Pyridin); 155,5 (NC , Pyridin); 156,4 (H_2NC , Pyridin); 238,2 (HNC , Pyridin).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 351 (100) ($\text{M-TMEDA-InMe}_2\text{-C}_7\text{H}_7$) $^+$; 274 (4) ($\text{M-TMEDA-InMe}_2\text{-C}_7\text{H}_7\text{-Ph}$) $^+$; 235 (76) ($\text{InN}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$) $^+$; 218 (35) ($\text{InN}_3\text{C}_4\text{H}_{13}$) $^+$; 130 (10) (MeIn) $^+$; 116 (14) (TMEDA) $^+$; 115 (2) (In) $^+$; 92 (3) (CH_3Ph) $^+$; 91 (12) (C_7H_7) $^+$; 90 (5) (CH_2Ph) $^+$; 78 (3) (C_6H_6) $^+$; 77 (4) (Ph) $^+$; 58 (17) (Me_2NCH_2) $^+$; 44 (3) (Me_2N) $^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 3478 w ($\nu_{\text{as}}\text{NH}_2$); 3438 w ($\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$); 3384 w (νNH); 2724 vw; 1621 m ($\nu\text{N}=\text{C}$, HNC); 1602 m ($\nu\text{N}=\text{C}$, H_2NC); 1582 m; 1560 m; 1307 m; 1260 m; 1152 w; 1073 m; 1026 m; 938 m; 800 m; 764 m; 704 m; 513 w; 451 m (νInN); 400 m (νInN); 243 vw; 129 vw.

5.10. Darstellung von $[(\text{THF})\text{Me}_2\text{InNCCPh}_2]_2$ (10)

Methode 1:

1,76 g (11,00 mmol) InMe_3 werden in 25 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 2,13 g (11,02 mmol) Ph_2CHCN in 25 ml Toluol gegeben. Es wird eine schwache Gasentwicklung (CH_4) beobachtet. Die Mischung wird 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen und der zurückgebliebene Feststoff wird in 20 ml THF aufgenommen. Diese Mischung wird abfiltriert und das Filtrat in Tiefkühlschrank gelagert. Nach einiger Tagen fallen Kristalle als farblosen Plättchen.

Ausbeute: 2,4 g (53,3% d. Th.).

Schmp.: 164°C.

Bemerkung 1: Verwendet man katalytische Menge von CsF (1% mol) in der Reaktion, wird die Ausbeute von 53,3% auf 90,1% gesteigert.

Methode 2:

1,16 g (5,82 mmol) Ph_2CCNLi werden in 25 ml Et_2O gelöst und bei R. T. zu einer Lösung von 1,05 g (5,82 mmol) Me_2InCl in 25 ml Et_2O gegeben. Die Reaktion ist exotherm, wobei rasch LiCl ausfällt. Um die Reaktion zum Ende zu bringen, wird die Mischung noch 10 h bei R. T. gerührt. Es wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und der zurückgebliebene Feststoff in 20 ml THF aufgenommen und im Tiefkühlschrank gelagert. Nach einiger Tage fallen Kristalle von **10** aus.

Ausbeute: 2,0 g (87% d. Th.).

Schmp.: 161°C.

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{In}_2$ (818,47): C (62,94, 58,70); H (6,12, 5,91); N (4,91, 3,42).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): -0,48 (s, 12 H, CH_3In); 6,68 (m, pseudo-t, 4 H, p-**H**, C_6H_5); 7,06 (m, pseudo-t, 8 H, m-**H**, C_6H_5); 7,25 (m, pseudo-d, 8 H, o-**H**, C_6H_5).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -7,7 (CH_3In); 55,0 (NCC); 122,0, 128,2 (**o**-, **m**- C_6H_5); 129,3 (**p**- C_6H_5); 141,2 (NCC); 143,8 (**i**- C_6H_5).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 195 (13); 193 (100) (HNCCPh_2)⁺; 192 (8) (Ph_2CCN)⁺; 191(6); 179 (3); 178 (2) (Ph_2CC)⁺; 168 (3); 167 (21); 166 (52) (CPh_2)⁺; 115 (10) (In)⁺; 105 (2); 91 (7) (C_7H_7)⁺; 89 (2) (PhC)⁺; 83 (1); 77 (14) (Ph)⁺; 51 (16) (C_4H_4)⁺.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2167 m (ν_{as} -Gegentakt $\text{C}=\text{C}=\text{N}$); 1949 w; 1873 m; 1804 m; 1747 w; 1667 w; 1594 m; 1490 s; 1455 s; 1378 s; 1345 w; 1178 m; 1032 m; 1006 vw; 972 w;

913 w; 850 m; 811 vw; 753 s; 699 s; 649 m; 628 m; 614 w; 537 s; 515 m; 489 w; 454 w; 406 w; 345 w; 294 vw; 258 vw; 225 w; 200 w; 151 m; 133 m.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 3073 w; 3064 w; 3057 s; 3051 w; 3044 m; 2072 w; 2928 s; 2248 w; 2166 s (ν_{as} -Gleichtakt C=C=N); 1596 m; 1240 w; 1199 m; 1167 m; 1157 w; 1034 w; 1027 m; 1010 s; 813 w; 771 m; 703 w; 647 w; 627 s; 613 s; 535 w; 517 vw; 493 s; 404 m; 298 w; 243 vw; 227 vw; 188 m; 170 w; 124 s; 116 s.

5.10a. Darstellung von $[(\text{THF})\text{Me}_2\text{GaNCCPh}_2]_2$ (**10a**)

Methode 1:

Die Reaktion verläuft sehr langsam und führt hauptsächlich unter Kupplung zum $[\text{Ph}_2(\text{CN})\text{C}-\text{C}(\text{CN})\text{Ph}_2]$ [68].

Methode 2:

2,58 g (12,95 mmol) Ph_2CCNLi werden in 25 ml Et_2O gelöst und bei R. T. zu einer Lösung von 1,75 g (12,94 mmol) Me_2GaCl in 25 ml Et_2O gegeben. Die Reaktion verläuft exotherm, wobei langsam LiCl ausfällt. Um die Reaktion zum Ende zu bringen, wird die Mischung noch 15 h bei R. T. gerührt. Es wird abfiltriert, das Filtrat im Vakuum getrocknet und der zurückgebliebene Feststoff in 20 ml THF aufgenommen und im Tiefkühlschrank gelagert. Nach einigen Tagen fallen Kristalle von **10a** aus, die aber für eine Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind.

Ausbeute: 3,4 g (72,3% d. Th.).

Schmp.: 154°C.

Elementaranalyse FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Ga}_2$ (728,31): C (57,10, 65,96); H (4,94, 6,64); N (4,09, 3,84).

^1H -NMR (THF-d_8 , ppm): -0,32 (s, 12 H, CH_3Ga); 6,86 (m, pseudo-t, 4 H, p-**H**, C_6H_5); 7,31 (m, pseudo-t, 8 H, m-**H**, C_6H_5); 7,56 (m, pseudo-d, 8 H, o-**H**, C_6H_5).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -4,1 (CH_3Ga); 55,1 (NCC); 122,4, 128,6 (**o**-, **m**- C_6H_5); 128,0 (**p**- C_6H_5); 142,4 (NCC); 143,2 (**i**- C_6H_5).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 319 (3); 317 (8) ($\text{Me}_2\text{GaNCCPh}_2(\text{CN})^+$); 315 (2); 203 (3); 201 (7); 199 (3); 194 (25); 193 (100) (HNCCPh_2^+); 192 (24) ($\text{Ph}_2\text{C}_2\text{N}^+$); 191 (6); 178 (7) (C_2Ph_2^+); 167 (4) (Ga_2N_2^+); 166 (34) ($\text{CPh}_2/\text{Ga}_2\text{N}_2^+$); 89 (11) (PhC^+); 78 (1); 77 (13) (Ph^+); 69 (1) (Ga^+); 51 (8) (C_4H_4^+).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2188 m (ν_{as} -Gegentakt $\text{C}=\text{C}=\text{N}$); 1952 m; 1873 m; 1804 m; 1748 m; 1652 m; 1597 s; 1493 s; 1453 s; 1385 m; 1322 m; 1289 m; 1262 m; 1207 m; 1179 m; 1079 m; 1035 m; 972 w; 944 w; 803 m; 703 m; 616 m; 575 m; 533 m; 455 s; 400 w; 395 w; 325 w; 248 w; 154 w.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 2247 s (ν_{as} -Gleichtakt $\text{C}=\text{C}=\text{N}$); 2232 m; 1607 m; 1589 w; 1199 w; 1188 w; 1181 m; 1157 w; 1036 m; 1010 s; 975 w; 853 vw; 814 m; 758 w; 681 vw; 654 w; 633 vw; 618 w; 543 w; 500 s; 402 m; 348 w; 262 m; 180 w; 149 m; 135 s; 115 m.

5.11. Charakterisierung von Ph_2CHCN

Zu Vergleichszwecken wird Ph_2CHCN aus THF umkristallisiert und charakterisiert.

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 5,60 (s, 1 H, CHCN); 7,17 (m, 10 H, C_6H_5).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): 42,2 (CHCN); 113,4 (CCN); 128,0, 129,3(**m**-, **o**- C_6H_5); 128,2 (**p**- C_6H_5); 137,5 (**i**- C_6H_5).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2242 m ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$); 1950 w; 1873 w; 1803 w; 1747 w; 1656 w; 1596 m; 1491 m; 1455 s; 1377 s; 1345 m; 1291 w; 1177 m; 1159 w; 1098 m; 1078 m; 1031 m; 1005 m; 971 m; 915 m; 849 w; 812 w; 744 s; 697 s; 649 m; 628 m; 538 s; 455 s.

RE (Kristallin, cm^{-1}): 3078 vw; 3062 m; 3054 m; 3042 vw; 2986 vw; 2987 vw; 2936 w; 2247 m ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$); 2235 w; 1607 s; 1590 vw; 1457 vw; 1267 vw; 1197 m; 1189 m; 1181

m; 1162 w; 1035 m; 1010 s; 975 m; 814 m; 758 m; 652 m; 620 m; 543 w; 460 vw; 400 m; 347 w; 261 w; 162 w; 149 m; 135 m.

5.12. Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{CCNLi}(\text{OEt}_2)_2]_2$ (**11**)

7,00 g (36,22 mmol) Ph_2CHCN werden in 50 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Innerhalb 30 min. werden 22,64 ml (36,22 mmol) einer 1,6 M Lösung $^n\text{BuLi}$ in $^n\text{Hexan}$ zugetropft. Es wird 5 h. bei R. T. nachgerührt und anschließend für einer Stunde bei 36°C gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Vakuum eingeeengt, worauf ein weißes Pulver ausfällt, das mit der Hilfe von wenig THF wieder in Lösung gebracht wird. Nach wenigen Stunden können Kristalle von **11** erhalten werden, die bearbeitet werden.

Ausbeute: 11,6 g (92,2% d. Th.).

Schmp.: 152°C .

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{Li}_2\text{O}_4$ (694,80): C (72,90, 76,05); H (5,86, 8,70); N (5,34, 4,03).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 1,00 (t, 24 H, OCH_2CH_3); 3,25 (q, 16 H, OCH_2CH_3); 6,48 (m, pseudo-t, 4 H, p-H, C_6H_5); 7,00 (m, pseudo-t, 8 H, m-H, C_6H_5); 7,33 (m, pseudo-d, 8 H, o-H, C_6H_5).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): 15,2 (OCH_2CH_3); 54,0 (NCC); 65,8 (OCH_2CH_3); 116,0 (p- C_6H_5); 121,5, 127,7 (o-, m- C_6H_5); 144,3 (i- C_6H_5).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 194 (14) (H_2NCCPh_2) $^+$; 193 (100) (HNCCPh_2) $^+$; 192 (12) ($\text{Ph}_2\text{C}_2\text{N}$) $^+$; 178 (2) (Ph_2C_2) $^+$; 167 (2) (Ph_2CH) $^+$; 166 (17) (Ph_2C) $^+$; 89 (3) (PhC) $^+$; 77 (39) (Ph) $^+$; 51 (4) (C_4H_4) $^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2726 vw; 2023 (br, ν_{as} -Gegentackt, CCN); 1652 w; 1586 s; 1334 m; 1306 m; 1261 m (br, ν_{s} -Gegentackt, CCN); 1184 m; 1154 m; 1108 m; 1093 m; 1062 s;

1028 m; 993 m; 944 vw; 916 w; 884 w; 839 w; 795 w; 756 vs; 740 s; 693 vs; 668 m; 658 w; 639 vw; 619 vw; 585 w; 510 s; 457 s; 374 s; 348 s, (br, $\nu\text{Li}_2\text{N}_2$).

5.13. Darstellung von $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{TMEDA})\{\text{Me}_2\text{Ga}[\text{HNC}(\text{Me})]_2\text{C}(\text{CN})\}]$ (12)

1,08 g (3,35 mmol) $(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{NCMe})_3$ werden in 20 ml THF gelöst und bei R. T. zu einer Lösung von 0,78 g (3,51 mmol) $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})\}_2\text{C}(\text{CN})]$ in 20 ml THF unter Rühren gegeben. Die entstehende Lösung wird 12 h. in R. T. gerührt und anschließend eingengt. Es wird mit 10 ml Toluol überschichtet. Die Mischung wird abfiltriert und mit 3 ml TMEDA überschichtet. Es bildet sich ein dunklen Feststoff, das erneut abfiltriert wird. Das Filtrat wird bei -20°C ruhig gestellt. Nach einem Woche fallen die Kristalle als farblosen Platten.

Ausbeute: 1,3 g (71,4% d. Th.).

Schmp.: 190°C (Zers.).

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{GaMoN}_5\text{O}_3$ (518,12): C (39,21, 39,40); H (5,46, 5,84); N (11,72, 13,52).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): 0,00 (s, 6 H, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); 1,85 (s, 4 H, NCH_2); 2,35 (s, 12 H, 6H, NCH_3 , NCCH_3); 5,34 (s, br, 2 H, NH).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -5,3 ($\text{Ga}(\text{CH}_3)_2$); 27,3 (NCCH_3); 55,3 (NCH_3); 60,10 (NCH_2); 78,5 (CCN); 122,5 (CCN); 173,3 (NCCH_3); 206,7 (2 CO); 221,5 (1 CO).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 206 (100) ($\text{M}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TMEDA}-\text{Me}^+$); 191 (2) ($\text{M}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TMEDA}-2\text{Me}^+$); 152 (2) ($\text{Mo}(\text{CO})_2^+$); 150 (4) ($\text{M}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{TMEDA}-2\text{Me}-\text{MeCN}^+$); 124 (2) (MoCO^+); 116 (2) (TMEDA^+); 99 (1) (GaMe_2^+); 69 (6) (Ga^+); 58 (51) ($(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$); 42 (4); 41 (1) (MeCN^+).

IR (Nujol, cm^{-1}): 3335 m (νNH); 3258 m (νNH); 2200 s ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$); 2009 m ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$); 1894 s (νCO); 1767 s (νCO); 1740 s (νCO); 1601 s ($\nu\text{C}=\text{N}_{\text{Ring}}$); 1461 s; 1377 m; 1256 vw; 1186 w; 1151 w; 1096 w; 1017 vw; 958 vw; 932 vw; 803 vw; 640 w; 611 w; 582 w;

565 m (vGaC₂) ; 492 vw; 459 m (vGa-N_{Ring}); 370 w (vGa-N_{Ring}); 302 vw; 231 w; 166 vw; 117 vw.

RE (Kristallin, cm⁻¹): 3343 w; 2980 w; 2934 w; 2905 w; 2843 w; 2204 vs (vC≡N); 2154 vw; 2012 w; 1907 w; 1894 m (vCO); 1779 m (vCO); 1746 m (vCO); 1602 m; 1507 m; 1475 m; 1452 w; 1413 w; 1375 vw; 1258 m; 1199 w; 1154 vw; 1050 w; 1011 vw; 936 vw; 805 vw; 774 vw; 729 m; 673 m; 642 m; 620 s; 545 s; 521 s; 508 vs; 492 vs; 462 m; 422 w; 308 w; 261 m; 201 vw; 261 m; 201 vw; 170 m; 118 m.

5.14. Darstellung von [W(CO)₄(TMEDA)] (13)

2,13 g (5,45 mmol) [(CO)₃W(NCMe)₃] werden in 20 ml THF gelöst und bei R. T. zu einer Lösung von 1,21 g (5,45 mmol) [Me₂Ga{HNC(Me)}₂C(CN)] in 20 ml THF unter Rühren gegeben. Die entstehende Lösung wird 20 h bei R. T. gerührt und anschließend eingengt. Die Mischung wird abfiltriert und mit 3 ml TMEDA überschichtet. Es bildet sich ein dunkler Feststoff, der erneut abfiltriert wird. Das Filtrat wird bei -20°C ruhig gestellt. Nach zwei Woche fallen die Kristalle als gelben Platten.

Ausbeute: 1,3 g (58,0% d. Th.).

Schmp.: 245°C.

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): C₁₀H₁₆N₂O₄W (412,10): W (45,94, 44,60).

¹H-NMR (THF-d₈, ppm): 2,81 (s, 4 H, NCH₂); 2,91 (s, 12 H, NCH₃).

¹³C-NMR (THF-d₈, ppm): 57,1 (NCH₃); 61,8 (NCH₂).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 412 (4) (M)⁺; 384 (2) (M-CO)⁺; 356 (9) (M-2CO)⁺; 328 (8) (M-3CO)⁺; 300 (6) ([W(TMEDA)]⁺); 212 (27) (M- 4CO)⁺; 170 (4); 116 (4) (TMEDA)⁺; 58 (100) (CH₃NCH₂)⁺.

IR (Nujol, cm⁻¹): 2003 s; 1850 s (vCO); 1811 s (vCO); 1590 w; 1463 s; 1405 w; 1377 w; 1279 vw; 1011 vw; 956 m; 808 m; 634 m; 601 m; 580 m; 453 w (vWN₂); 420 w; 375 m; 235 w; 182 w; 155 vw; 116 w (vWN₂).

5.15. Darstellung von $[\text{Me}_2\text{Ga}(\text{TMEDA})][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$ (14)

Zu 0,5 g (2,70 mmol) $[\text{Me}_2\text{Ga}\{\text{HNC}(\text{Me})_2\text{C}(\text{CN})\}]$ in 30 ml Et_2O werden unter Eiskühlung 3,38 ml (5,4 mmol) einer 1,6 molaren $^n\text{BuLi}$ in 10 ml Et_2O getropft. Es wird 6 h. bei R.T. nachgerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rote feste Rückstand (das lithiierte Produkt des Ga-Heterocyclus) wird in 30 ml THF gelöst und mit 0,33 ml (0,35 g, 2,7 mmol) Me_2SiCl_2 in 10 ml THF umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Tage nachgerührt und abfiltriert. Das Filtrat wird mit etwa 2 ml TMEDA überschichtet und im Tiefkühlschrank gelagert. Nach zwei Monate fallen farblosen Nadeln aus.

Ausbeute: 0,5 g (48,1% d. Th.).

Schmp.: 185°C.

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Ga}_2\text{N}_2$ (386,69): C (36,96, 31,06); H (7,12, 7,30); N (11,83, 7,25).

^1H -NMR (THF- d_8 , ppm): -0,56 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}_2$); -0,21 (s, 6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{TMEDA})$); 2,21 (s, 12 H, CH_3NCH_2); 2,37 (s, 4 H, CH_3NCH_2).

^{13}C -NMR (THF- d_8 , ppm): -6,2 ($(\text{CH}_3)_2\text{GaCl}_2$); 1,24 ($(\text{CH}_3)_2\text{Ga}(\text{TMEDA})$); 45,6 (CH_3NCH_2); 57,1 (CH_3NCH_2).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 135 (2) $(\text{Me}_2\text{GaCl})^+$; 121 (3) $(\text{MeGaCl})^+$; 116 (9) $(\text{TMEDA})^+$; 100 (9) $(\text{Me}_2\text{Ga})^+$; 70 (1) $(\text{Ga})^+$; 58 (100) $(\text{CH}_3\text{NCH}_2)^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 1463 s; 1377 s; 1260 w 1209 w; 1185 w; 1151 w; 1089 w; 1017 w; 948 w; 917 w; 892 w; 848 w; 804 w; 723 m; 640.23 w; 604 w (νGaC_2); 587 w (νGaC_2); 565 w (νGaC_2); 541 w (νGaC_2); 484 w; 459 w (νGaN_2); 385 w (νGaN_2); 345 w; 281 m ($\nu_{\text{as}}\text{GaCl}$); 231 m ($\nu_{\text{s}}\text{GaCl}$); 171 m; 156 w; 111 w.

5.16. Darstellung von $[\text{Me}_2\text{InCl}(\text{TMEDA})]$ (15)

Zu 0,87 g (3,92 mmol) Ga-Heterocyclus in 30 ml Et₂O werden unter Eiskühlung 4,9 ml (7,8 mmol) einer 1,6 molaren ⁿBuLi in 10 ml Et₂O getropft. Es wird 6 h. bei R.T. nachgerührt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der rote feste Rückstand wird in 30 ml THF gelöst und mit 0,87 g (3,93 mmol) InCl₃ in 10 ml THF umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird zwei Tage nachgerührt, abfiltriert und das Filtrat wird mit etwa 2 ml TMEDA überschichtet. Nach drei Woche fallen bei –25°C farblosen Plättchen aus.

Ausbeute: 0,8 g (68,4% d.Th.).

Schmp.: 90°C

Elementaranalyse, FM (g/mol) (gef., ber.): C₈H₂₂ClInN₂ (296,55): C (32,01, 32,34); H (7,19, 7,48); N (9,24, 9,45).

¹H-NMR (THF-d₈, ppm): -0,32 (s, 3 H, InCH₃); 2,50 (s, 12 H, CH₃NCH₂); 2,71 (s, 4 H, CH₃NCH₂).

¹³C-NMR (THF-d₈, ppm): -0,1 (CH₃In); 45,4 (CH₃NCH₂); 56,2 (CH₃NCH₂).

EI-MS (70 eV) m/z (rel. Int. in %): 194 (10); 182 (42); 181 (1) (M-NMe₂-2Cl)⁺; 165 (45) (MeInCl)⁺; 116 (5) (TMEDA)⁺; 115 (4) (In)⁺.

IR (Nujol, cm⁻¹): 1465 s; 1377 s; 1291 s; 1245 m; 1213 m; 1191 m; 1164 m; 1153 m; 1129 m; 1104 m; 1096 m; 1069 m; 1047 m; 1029 s; 1007 s; 953 s; 795 s; 722 s; 521 s (ν_{as}InC); 481 s (ν_sInC); 440 s (νInN); 439 m; 385 m (νInN); 308 w; 278 w; 209 m (νInCl); 162 s; 132 m; 105 m.

RE (Kristallin, cm⁻¹): 3015 m; 3000 m; 2980 s; 2963 m; 2946 w; 2925 s; 2897 s; 2872 m; 2847 s; 2811 m; 2802 m; 2791 m; 2778 w; 1480 w; 1471 w; 1464 w; 1448 m; 1434 w; 1415 w; 1399 w; 1359 w; 1295 w; 1248 w; 1216 w; 1194 w; 1169 w; 1159 s; 1153 s; 1133 w; 1107 w; 1101 w; 1074 w; 1052 w; 1032 w; 1011 m; 934 m; 799 m; 775 w; 706 w; 671 w; 526 m (νInC); 486 s (νInC); 455 w; 445 w; 389 w; 372 w; 315 w; 275 w; 252 w; 211 m (νInCl); 176 s; 151 s; 135 s.

VI Anhang

1. Verzeichnis der Verwendeten Abkürzungen und Symbole

Text:

°C	Grad Celsius	LM	Lösungsmittel
°Å	Angström, 10^{-10}m	m	meta
Abb.	Abbildung	ml	milliliter
ber.	berechnet	min.	Minute
^t Bu	t-Butyl	m/z	Verhältnis Masse/Ladung
ⁿ Bu	n-Butyl	MS	Massenspektrum
bzw.	beziehungsweise	o	ortho
ca.	ungefähr	p	para
CHN	Verbrennungsanalyse	Ph	Phenyl
Cp	Cyclopentadienyl	pm	Pikometer
DME	Dimethoxyethan	Py	Pyridin
eV	Elektronenvolt	R	organische Rest
Et	Ethyl	R.T.	Raumtemperatur
FM	Formelmasse	S.	Seite
Hrsg.	Herausgeber	s.	siehe
Hz	Hertz	Schmp.	Schmelzpunkt
g	Gramm	Tab.	Tabelle
Gef.	gefunden	THF	Tetrahydrofuran
h	Stunde	TMEDA	Tetramethylethyldiamin
IR	Infrarot	TMS	Trimethylsilyl
KZ	Koordinationszahl	Tol.	Toluol
Lit.	Literatur	z.B.	zum Beispiel
Me	Methyl		

Spektroskopie:

α	Ring-Deformation in der Ebene	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
β	Ring-Substituent-Deformation in der Ebene	o	ortho
γ	Ring-Substituent-Deformation aus der Ebene	p	para
δ	chemische Verschiebung	ppm	parts per million
Φ	Ring- Deformation aus der Ebene	q	Quartett
ν_{as}	asymmetrische Valenzschwingung	RE	Raman
ν_s	symmetrische Valenzschwingung	rel.	relativ
br	breit	s	strong oder Singulett
d	Dublett	t	Triplett
Hz	Hertz	TMS	Tetramethylsilan
IR	Infrarot	vs	very strong
Int.	Intensität	vw	very weak
J	Kopplungskonstante	w	weak
m	mittel oder Multiplett oder meta		

2. Tabellen mit Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen

Tabelle 26: Kristallographische Daten von $[\{\text{Li}(\text{TMEDA})\}\{\text{HC}(\text{CN})_2\}]$ (1)	
Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K α
Formel	C ₉ H ₁₇ LiN ₄
Formelmasse (g/mol)	188,23
a (pm)	1019,1(2)
b (pm)	1160,2(1)
c (pm)	1056,2(2)
α (°)	90
β (°)	94,20(3)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	1245,5(4) · 10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,004
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	0,6
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	52,67
hkl-Werte	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 13
gemessene Reflexe	17502
unabhängige Reflexe	2528
R _{int}	0,0528
Messwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	1550
Parameter	136
Strukturlösung	direkt Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter ver-
R ₁	0,0539
wR ₂ (alle Daten)	0,1633
maximale Restelektronendichte	0,48
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1174 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 27: Kristallographische Daten von
[Li(Diglyme)₂][Li(TMEDA){As[NC(Ph)NC(Ph)]₂}] (2)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₄₆ H ₆₄ As ₂ Li ₂ N ₆ O ₆
Formelmasse (g/mol)	960,71
Kristallabmessungen (mm)	0,37 x 0,28 x 0,14
a (pm)	1478,0(1)
b (pm)	1878,8(2)
c (pm)	1812,5(2)
α (°)	90
β (°)	103,35(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	4897,1(8)·10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,303
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /c (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	14,2
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,69
hkl-Werte	-18≤h≤18, -23≤k≤23, -22≤l≤20
gemessene Reflexe	51204
unabhängige Reflexe	9945
R _{int}	0,0801
Messwerte mit F _o >4σ(F _o)	5882
Parameter	568
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0425
wR ₂ (alle Daten)	0,1057
Maximale Restelektronendichte	0,38
a) w = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0597·P) ²]; P = [max(F _o ² , 0)+2·F _c ²]/3	

Tabelle 28: Kristallographische Daten von $[\{\text{Li}_2(\text{Diglyme})\}\{\text{tBuAs}(\text{CN}^{\text{c}}\text{Hex})_3\}]_2$ (3)

Messgerät	IPDS II(Stoe)
Strahlung	Mo-K α
Formel	C ₆₂ H ₁₁₂ As ₂ Li ₄ N ₆ O ₆
Formelmasse (g/mol)	1215,21
Kristallabmessungen (mm)	0,33 x 0,3 x 0,06
a (pm)	1101,9(1)
b (pm)	2043,2(2)
c (pm)	1553,2(1)
α (°)	
β (°)	106,03(1)
γ (°)	
Zellvolumen (pm ³)	3360,9(5) · 10 ⁶
Z	2
d _{rönt}	1,205
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	10,4
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	51,73
hkl-Werte	-13 ≤ h ≤ 13, -24 ≤ k ≤ 25, -18 ≤ l ≤ 19
gemessene Reflexe	25996
unabhängige Reflexe	6105
R _{int}	0,1754
Messwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	2686
Parameter	367
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0593
wR ₂ (alle Daten)	0,1367
Maximale Restelektronendichte	0,77
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,052 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$	

Tabelle 29: Kristallographische Daten von $[\{\text{Li}(\text{DME})\}_2\{\text{BuP}(\text{CN}^c\text{Hex})_5(\text{CH})\}]$ (4)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$
Formel	C ₄₈ H ₈₄ Li ₂ N ₅ O ₄ P
Formelmasse (g/mol)	840,08
Kristallabmessungen (mm)	0,23 x 0,08 x 0,03
a (pm)	1718,0(3)
b (pm)	1454,3(2)
c (pm)	1982,4(4)
α (°)	90
β (°)	95,32(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	4931(1)·10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,131
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	1,0
Messtemperatur (°K)	193
2 θ _{max} (°)	52,73
hkl-Werte	-21≤h≤21, -16≤k≤18, -24≤l≤24
gemessene Reflexe	35374
unabhängige Reflexe	9958
R _{int}	0,1844
Messwerte mit F _o >4 σ (F _o)	2827
Parameter	542
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	berechnete Positionen mit gemeinsamen Auslenkungsparameter
R ₁	0,0635
wR ₂ (alle Daten)	0,1482
Maximale Restelektronendichte	0,24
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0365 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 30: Kristallographische Daten von $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2[\{\text{PhCH}_2\text{InCl}\}_2\{\text{InCl}\}_6\{\text{As}^t\text{Bu}\}_6]$ (**5**)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K α
Formel	C ₈₂ H ₁₂₈ As ₆ Cl ₈ In ₈ Li ₂ O ₄
Formelmasse (g/mol)	2843,50
Kristallabmessungen (mm)	0,23 x 0,16 x 0,14
a (pm)	2102,5(2)
b (pm)	2102,5(2)
c (pm)	2103,4(1)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
Zellvolumen (pm ³)	8052(1) · 106
Z	3
d _{rönt}	1,759
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe (No.)	R-3 (148 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	37,6
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	52,72
hkl-Werte	-26 ≤ h ≤ 26, -25 ≤ k ≤ 26, -26 ≤ l ≤ 26
gemessene Reflexe	39285
unabhängige Reflexe	3629
R _{int}	0,094
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	1973
Parameter	105
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0468
wR ₂ (alle Daten)	0,1276
Maximale Restelektronendichte	1,01
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0864 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 31: Kristallographische Daten von

[Li(DME)₃]₂[(InMe₂)₂(InMe)₄(^tBuAs)₆] · 2 DME (6)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₆₄ H ₁₅₈ As ₆ In ₆ Li ₂ O ₁₆
Formelmasse (g/mol)	2336,26
Kristallabmessungen (mm)	0,37 x 0,26 x 0,16
a (pm)	1341,9(1)
b (pm)	1353,7(1)
c (pm)	1506,6(2)
α (°)	104,70(1)
β (°)	108,80(1)
γ (°)	94,75(1)
Zellvolumen (pm ³)	2465,2(4) · 10 ⁶
Z	1
d _{rönt}	1,574
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	P-1 (2 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	34,3
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,61
hkl-Werte	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
gemessene Reflexe	36259
unabhängige Reflexe	9940
R _{int}	0,0773
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	7349
Parameter	446
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0357
wR ₂ (alle Daten)	0,0848
Maximale Restelektronendichte	0,65
a) w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0471 · P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	

Tabelle 32: Kristallographische Daten von $[(\text{InMe}_2)_2(\text{InMe})_6(\text{BuAs})_6(\text{OH})_2] \cdot 2 \text{ THF}$ (7)

Messgerät	IPDS III (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$
Formel	C ₄₂ H ₁₀₂ As ₆ In ₈ O ₄
Formelmasse (g/mol)	2039,43
Kristallabmessungen (mm)	0,17 x 0,14 x 0,04
a (pm)	1206,9(3)
b (pm)	1268,0(3)
c (pm)	1364,3(3)
α (°)	66,15(2)
β (°)	83,98(2)
γ (°)	67,40(2)
Zellvolumen (pm ³)	1759,8(7) · 10 ⁶
Z	1
d _{rönt}	1,924
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	P-1 (2 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	54,0
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	52,64
hkl-Werte	-15 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
gemessene Reflexe	11035
unabhängige Reflexe	6570
R _{int}	0,0741
Messwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	2867
Parameter	277
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0573
wR ₂ (alle Daten)	0,138
Maximale Restelektronendichte	0,86
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0527 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 33: Kristallographische Daten von $[(\text{InMe})_9(\text{tBuAs})_8(\text{OH})_2] \cdot 2.5 \text{ THF (8)}$

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$
Formel	C ₅₁ H ₁₂₁ As ₈ In ₉ O _{4,5}
Formelmasse (g/mol)	19514,02
Kristallabmessungen (mm)	0,12 x 0,1 x 0,09
a (pm)	6020,7(5)
b (pm)	1348,3(1)
c (pm)	2132,5(2)
α (°)	90
β (°)	94,95(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	17246(3) · 10 ⁶
Z	8
d _{rönt}	1,879
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe (No.)	C2/c (15 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	54,4
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	52,60
hkl-Werte	-74 ≤ h ≤ 74, -16 ≤ k ≤ 16, -24 ≤ l ≤ 26
gemessene Reflexe	78104
unabhängige Reflexe	17384
R _{int}	0,1478
Messwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	8473
Parameter	658
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	H2 wurde bezüglich der Koordination frei verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0791
wR ₂ (alle Daten)	0,1973
Maximale Restelektronendichte	0,94
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,082 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 34: Kristallographische Daten von
2-Amino-N-[Me₂In(TMEDA)]-4-amino-3,5-diphenyl-6-benzyl-pyridin (9)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₃₉ H ₅₀ N ₅ In
Formelmasse (g/mol)	703,68
a (pm)	1106,5(1)
b (pm)	1278,6(2)
c (pm)	1435,6(2)
α (°)	65,98(1)
β (°)	81,43(1)
γ (°)	77,94(1)
Zellvolumen (pm ³)	1809,6(4) · 10 ⁶
Z	2
d _{rönt}	1,291
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	P-1 (2 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	6,9
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,63
hkl-Werte	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	15960
unabhängige Reflexe	7130
R _{int}	0,0647
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	6136
Parameter	426
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [79]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. H1, H2 und H3 wurden frei verfeinert.
R ₁	0,0465
wR ₂ (alle Daten)	0,1252
Maximale Restelektronendichte	1,0
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0862 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 35: Kristallographische Daten von $[(\text{THF})\text{Me}_2\text{InNCCPh}_2]_2$ (10)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K α
Formel	C ₄₀ H ₄₈ N ₂ O ₂ In ₂
Formelmasse (g/mol)	818,47
Kristallabmessungen (mm)	0,43 x 0,24 x 0,06
a (pm)	1028,8(1)
b (pm)	1297,3(2)
c (pm)	1510,5(2)
α (°)	75,30(1)
β (°)	73,56(1)
γ (°)	83,82(1)
Zellvolumen (pm ³)	1868,9(4) · 10 ⁶
Z	2
d _{rönt}	1,454
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe (No.)	P-1 (2 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	12,7
Messtemperatur (°K)	193
2 θ_{max} (°)	52,62
hkl-Werte	-12 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18
gemessene Reflexe	21410
unabhängige Reflexe	7531
R _{int}	0,0846
Messwerte mit F _o > 4 σ (F _o)	6033
Parameter	421
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.
R ₁	0,0431
wR ₂ (alle Daten)	0,1145
Maximale Restelektronendichte	0,72
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0763 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 36: Kristallographische Daten von **Ph₂CHCN**

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₁₄ H ₁₁ N
Formelmasse (g/mol)	193,25
Kristallabmessungen (mm)	0,71 x 0,15 x 0,07
a (pm)	1072,0(2)
b (pm)	629,7(1)
c (pm)	1638,5(2)
α (°)	
β (°)	107,28(1)
γ (°)	
Zellvolumen (pm ³)	1056,1(3) · 10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,215
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /c (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	0,7
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,54
hkl-Werte	-13 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 7, -20 ≤ l ≤ 20
gemessene Reflexe	13704
unabhängige Reflexe	2133
R _{int}	0,0592
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	1456
Parameter	181
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Frei verfeinert
R ₁	0,0361
wR ₂ (alle Daten)	0,089
Maximale Restelektronendichte	0,17
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0583 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 37: Kristallographische Daten von
[Mo(CO)₃(TMEDA){Me₂Ga[HNC(Me)]₂C(CN)}] (12)

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₁₇ H ₃₀ GaMoN ₅ O ₃
Formelmasse (g/mol)	518,12
Kristallabmessungen (mm)	0,13 x 0,18 x 0,05
a (pm)	1420,8(1)
b (pm)	1094,3(1)
c (pm)	1470,9(1)
α (°)	90
β (°)	98,66(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	2260,9(3) · 10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,522
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /c (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	17,7
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	51,85
hkl-Werte	-17 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	17188
unabhängige Reflexe	4347
R _{int}	0,0529
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	2849
Parameter	261
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	Die Lagen der C-ständigen H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. H1 und H2 wurden frei verfeinert.
R ₁	0,0281
wR ₂ (alle Daten)	0,0563
Maximale Restelektronendichte	0,40
a) w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0257 · P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	

Tabelle 38: Kristallographische Daten von **[W(CO)₄(TMEDA)] (13)**

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₄ W
Formelmasse (g/mol)	412,10
Kristallabmessungen (mm)	0,28 x 0,24 x 0,09
a (pm)	830,8(1)
b (pm)	1197,4(1)
c (pm)	1335,8(2)
α (°)	90
β (°)	91,77(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	1328,2(3) · 10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	2,061
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	87,0
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,41
hkl-Werte	-9 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
gemessene Reflexe	13564
unabhängige Reflexe	2659
R _{int}	0,0437
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	2355
Parameter	218
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	frei verfeinert
R ₁	0,0179
wR ₂ (alle Daten)	0,0402
Maximale Restelektronendichte	0,76
a) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0258 \cdot P)^2]$; $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	

Tabelle 39: Kristallographische Daten von **[Me₂Ga(TMEDA)][Me₂GaCl₂] (14)**

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₁₀ H ₂₁ Cl ₂ Ga ₂ N ₂
Formelmasse (g/mol)	386,69
Kristallabmessungen (mm)	0,37 x 0,11 x 0,11
a (pm)	1218,2(1)
b (pm)	2539,0(3)
c (pm)	1136,7(1)
α (°)	90
β (°)	93,93(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	3507,6(6)·10 ⁶
Z	8
d _{rönt}	1,465
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /c (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	33,6
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,60
hkl-Werte	-15≤h≤15, -31≤k≤31, -14≤l≤14
gemessene Reflexe	50694
unabhängige Reflexe	7085
R _{int}	0,0539
Messwerte mit F _o >4σ(F _o)	4712
Parameter	306
Strukturlösung	direkte Methoden; SHELXS-97 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	berechnete Positionen mit gemeinsamem Auslenkungsparameter
R ₁	0,0286
wR ₂ (alle Daten)	0,0586
Maximale Restelektronendichte	0,53
a) w = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0314·P) ²]; P = [max(F _o ² , 0)+2·F _c ²]/3	

Tabelle 40: Kristallographische Daten von **[Me₂InCl(TMEDA)] (15)**

Messgerät	IPDS II (Stoe)
Strahlung	Mo-K _α
Formel	C ₈ H ₂₂ ClInN ₂
Formelmasse (g/mol)	296,55
Kristallabmessungen (mm)	0,28 x 0,16 x 0,05
a (pm)	809,8(1)
b (pm)	1385,7(2)
c (pm)	1135,5(1)
α (°)	90
β (°)	92,01(1)
γ (°)	90
Zellvolumen (pm ³)	1273,4(3) · 10 ⁶
Z	4
d _{rönt}	1,547
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe (No.)	P2 ₁ /n (14 [81])
Absorptionskorrektur	numerisch
μ (cm ⁻¹)	20,3
Messtemperatur (°K)	193
2θ _{max} (°)	52,62
hkl-Werte	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -13 ≤ l ≤ 14
gemessene Reflexe	18178
unabhängige Reflexe	2563
R _{int}	0,0513
Messwerte mit F _o > 4σ(F _o)	1998
Parameter	116
Strukturlösung	direkte Methoden; SIR-92 [80]
Strukturverfeinerung gegen F ²	SHELXL-97 [78]
H-Atome	berechnete Positionen mit gemeinsamen Auslenkungsparameter
R ₁	0,0278
wR ₂ (alle Daten)	0,0652
Maximale Restelektronendichte	0,60
a) w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0435 · P) ²]; P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	

VII Literaturverzeichnis

- [1] N. Feeder, Y. G. Lawson, P. R. Raithloy, J. M. Rawson, A. Steiner, J. A. Wood, A. D. Wood, D. S. Wright, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4309 und dort zit. Lit.
- [2] W. Hiller, S. Frey, J. Strähle, G. Boche, W. Zarges, K. Harms, M. Marsch, R. Wollert, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 87.
- [3] P. P. Power, X. Xu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 358.
- [4] M. T. Dove, A. I. M. Rae, *Disc. Faraday Chem. Soc.* **1980**, *69*, 98.
- [5] K. Obatake, S. Tanisaki, *Phs. Lett.* **1973**, *34A*, 341.
- [6] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber, M. Westerhausen, *Nova Acta Leopoldina* **1985**, *264 (59)*, 55.
- [7] M. A. Paver, J. S. Joy, M. B. Hursthouse, *Chem. Commun.* **2001**, 2480.
- [8] C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Váth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165.
- [9] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1633.
- [10] S. C. Sendlinger, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2453.
- [11] K. Hedberg, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **1961**, *14*, 369.
- [12] $(d_{C=C} + d_{As=As})/2$, siehe [13] Seite 165.
- [13] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*. VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim **1989**, Seite 162.
- [14] C. Lambert, F. Hampel, P. Rague' Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *455*, 29.
- [15] a) H. M. Walborsky, G. E. Niznik, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7778. b) H. M. Walborsky, W. H. Morrison III, G. E. Niznik, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 6675. c) M. Walborsky, W. H. Morrison III, G. E. Niznik, *J. Org. Chem.* **1974**, *30*, 600. d) Y. I. Matsuura, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7888. e) H. Watanabe, F. Yan, T. Sakai, K. Uneyama, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 758. f) C. Hilf, F. Bosold, K. Harms, J. C. W. Lohrenz, M. Marsch, M. Schimeczek, G. Boche, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1201.
- [16] a) M. P. Periasamg, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 611. b) H. M. Walborsky, P. Ronman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 731.
- [17] M. A. Beswick, E. A. Harron, A. D. Hopkins, P. R. Raithby, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 107.

- [18] G. R. Kowach, C. J. Warren, R. C. Haushalter, F. J. Disalvo, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 156.
- [19] M. G. Gardiner, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4047.
- [20] H. Oberhammer, U. R. Demuth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1127.
- [21] E. O. Schtemer, U. D. Brilton, *Acta Crystallogr.* **1966**, 20, 777.
- [22] H. J. M. Bowen, *Trans. Faraday Soc.* **1954**, 50, 463.
- [23] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 157.
- [24] W. Höneise, W. Schwarz, G. Heckmann, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 533, 55.
- [25] G. Sennyey, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *Organometallics* **1983**, 2, 298.
- [26] K. M. Doxsee, G. S. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9129.
- [27] D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, A. F. Richards, *Organometallics* **1999**, 18, 4838.
- [28] C. Symmes, L. D. Quin, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1250.
- [29] J. Emsley, T. B. Meddleton, J. K. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 979.
- [30] D. J. Brauer, A. J. Ciccu, G. Heßler, O. Stelzer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1987.
- [31] H. N. Khatri, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, No 4, 735.
- [32] a) M. P. Periasamy, H. M. Walborsky, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 611. b) H. M. Walborsky, P. Ronman, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 731.
- [33] K. Niediek, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 885.
- [34] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, K. M. Malik, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 527, 291.
- [35] M. M. Al-Ktaifani, M. D. Francis, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 633, 143.
- [36] G. D. Whitener, J. R. Hagadorn, J. Arnold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1249.
- [37] R. P. Davies, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Organometallics* **1997**, 16, 2223.
- [38] A. Dashti-Momertz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 954 und dort zit. Lit.
- [39] A. Dashti-Momertz, B. werner, B. Neumüller, *Polyhedron* **1998**, 17, 523 und dort zit. Lit.

- [40] A. Dashti-Mommertz, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1999**.
- [41] Beispiele für Asteran-Strukturen in der anorganischen Chemie : a) G. Fritz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1150. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1111. b) G. Sawitzki, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 399, 257. c) G. Fritz, H. J. Dannagel, E. Matern, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 399, 263.
- [42] S. Chitsaz, T. Breyahn, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 956.
- [43] A. H. Cowley, R. A. Jones, K. B. Kidd, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341,
- [44] A. Walz, M. Niemeyer, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 547.
- [45] M. R. Kopp, T. Kräuter, A. Dashti-Momertz, B. Neumüller, *Organometallics*, **1998**, 17, 4226.
- [46] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 739.
- [47] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1246.
- [48] a) H. Gornitzka, D. Stalke, *Organometallics* **1994**, 13, 4398. b) C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384. c) F. Cosledan, P. . Hitchcock, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1999**, 705.
- [49] a) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7239. b) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1452. c) K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8889. d) N. Avarvari, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* **1997**, 16, 4089. e) N. Avarvari, N. Maigrot, L. Ricard, F. Mathey, P. Le Floch, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2109.
- [50] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Organometallics* **1995**, 14, 3558.
- [51] A. M. Arif, D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 783.
- [52] Q. Zhao, Hong-Sui Sun, Wan-Zhi Chen, Yong-Jiang Liu. Xiao-Zeng You, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 55, 159.
- [53] Y. Zhou, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2448.
- [54] J. T. Leman, H. A. Roman, A. R. Barron, *Organometallics*, **1993**, 12, 2896.
- [55] D. C. Bradley, D. M. Farigo
- [56] G. Boche, M. Marsch, K. Harms, *Angew. Chem.* **1986**, 98, Nr. 4, 374.

- [57] H. Perst: *Methoden des organischen Chemie* (Houben-Weyl), Bd. E 15, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.
- [58] Siehe auch: R. Scott, J. Granader, G. Hilmersson, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1970.
- [59] K. Mertz, W. Schwarz, B. Eberwein, J. Weidlein, H. Hess; H. D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 429, 99.
- [60] Boyoung-Jae Bae, Jae E. Park, B. Kim, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 616, 128.
- [61] a) CH_3CN : 115.7 pm; C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 864., b) Da in Nitril Komplexen $\text{CH}_3\text{CN}\cdot\text{BF}_3$: CN 113.5 pm; B. Swanson, D. F. Shriver, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2182.
- [62] a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2801. b) R. R. Nagvi, P.J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1970**, 2053. c) J. Lambecht, B. Gambke, J. von Seyerl, G. Huttner, G. Kollmanberger- von Nell, S. Herzberger, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3751.
- [63] F. Weller, U. Müller, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 2039.
- [64] T. E. Concolino, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1615.
- [65] G. Schmid, F. Schmidt, R. Boese, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1949.
- [66] W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 979.
- [67] L. Bonomo, E. Solari, G. Martin, R. Scopelliti, C. Floriani, *Chem. Commun.* **1999**, 2319.
- [68] F. A. Cotton, G. A. Rusholme, A. Shaver, *J. Coord. Chem.* **1973**, 3, 99.
- [69] J. Powell, A. Lough, M. Raso, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1571.
- [70] J. Holzbock, W. Sawodny, E. Grosse, M. Haseidl, L. Walz, *Acta Crystallogr. Sect 3.* **1996**, 3039.
- [71] C. Long, J. G. Vos, R. Alan Howie, J. M. Kelly, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 272, 385.
- [72] M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 739.
- [73] A. Dashti-Momertz, K. Niediek, B. Werner, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 394 und dort zitierte weitere Beispiele.
- [74] F. Gahlman, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 847.
- [75] S. Bock, H. Nöth, A. Weitemann, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 979.
- [76] H. D. Hausen, K. Mertz, J. Weidlein, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93,

291.

- [77] S. Chitsaz, T. Breyhan, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 959.
- [78] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [79] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR-92*, Universities of Bari, Perugia, Rome: Bari, Perugia, Rome, Italy, **1992**.
- [80] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [81] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, **1980**.
- [82] W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 152, 252.
- [83] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), Vol. I, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [84] H. C. Clark, A. L. Pickard, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 61.
- [85] H. D. Hausen, K. Mertz, E. Veigel, J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 410, 156.
- [86] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), Vol. III, F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, s 2020.

Danksagung

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Januer 2001 bis Januer 2003 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Bernhard Neumüller, dem ich für das Überlassen des Themas, sein in mich gesetztes Vertrauen bei selbstständiger Bearbeitung und seine dennoch stete Diskussionsbereitschaft danke. Im besonderen möchte ich ihm für die Geduld bei der Anfertigung aller für diese Arbeit durchgeführten Kristallstrukturanalysen danken.

Den Mitarbeitern der zentralen NMR-Abteilung, der zentralen Routineanalytik und der zentralen MS-Abteilung gilt mein Dank ebenso wie Frau Schneider für die Aufnahme Herrn K. Stutz für die Anfertigung glastechnischer Geräte.

Bei Frau Siepe möchte ich mich für die Zusammenarbeit, und prompte Erledigung der der FT-IR-Spektren. Dr. Weller gilt mein Dank für die Aufnahme der RE-Spektren und Dinge bedanken.

Herzlich möchte ich mich bei Frau Dr. Soheila Chitsaz, die mir stets freundlich und hilfsbereit mit Rat und Tat zur Seite stand, bedanken.

Meinen Eltern und meinen Geschwistern bin ich für ihre Unterstützung auf dem Weg zu dieser Arbeit zu tiefstem Dank verpflichtet.

Vor allem danke ich meinem Ehemann Wahid, der mir während der Arbeit nett und freundlich geholfen hat.

Zum Schluß möchte ich mich bei all denen bedanken, die hier nicht besonders erwähnt werden, die mir aber durch Ihre Hilfe die Arbeit erleichtert haben.

